

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155768

(P2004-155768A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
A 6 1 K 7/02	A 6 1 K 7/02	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00	A 6 1 K 7/02	4 J 0 0 2
A 6 1 K 7/025	A 6 1 K 7/00	J
A 6 1 K 7/031	A 6 1 K 7/00	R
A 6 1 K 7/04	A 6 1 K 7/00	W

審査請求 有 請求項の数 68 O L 外国語出願 (全 138 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-328875 (P2003-328875)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成15年9月19日 (2003.9.19)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0211646		L O R E A L
(32) 優先日	平成14年9月20日 (2002.9.20)		フランス国パリ、リュ ロワイヤル 1 4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	0211647		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成14年9月20日 (2002.9.20)	(74) 代理人	100108578
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剛性繊維と造膜性ポリマーおよび／またはワックスから選択される化合物とを含む化粧品組成物

## (57) 【要約】

【課題】本発明の主題の1つは、実質的に直線状の剛性繊維と造膜性ポリマーおよび／またはワックスから選択される化合物とを含み、チキソトロピック可塑性挙動を呈する化粧品組成物を提供すること。

【解決手段】この組成物は、剛性繊維の分散性が良く、ケラチン物質の表面に均一に塗布することができる。特に、この組成物を用いると睫毛を長くする優れた効果が得られる。ケラチン物質のメイクアップおよびケアでの用途、特にマスカラとしての用途がある。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

実質的に直線状の剛性繊維と造膜性ポリマーおよび/またはワックスから選択される少なくとも1種の化合物とを生理学的に許容される媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物。

## 【請求項2】

長さが0.8mmから5mmの範囲であり、1mmから4mmの範囲であると好ましく、1mmから3mmの範囲であると好ましく、2mmであるとなお一層良い同一の繊維長の場合に、繊維数量で少なくとも50%、好ましくは繊維数量で少なくとも75%、なお一層好適には繊維数量で少なくとも90%の繊維が、該繊維の長手方向中心軸に対する繊維端での接線と繊維長の半分に相当する繊維の長手方向中心軸上にある点と前記端とを結ぶ線とがなす角度が15°未満になり、繊維の長手方向中心軸に対する繊維に沿った中間点での接線と繊維長の半分に相当する繊維の長手方向中心軸上にある点と一方の端とを結ぶ線とがなす角度が15°以下になるような繊維であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

10

## 【請求項3】

前記角度が10°以下であり、好ましくは5°以下であることを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項4】

繊維の長さ(L)が0.8mmから5mmの範囲であり、1mmから4mmの範囲であると好ましく、1mmから3mmの範囲が優先されることを特徴とする、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

20

## 【請求項5】

繊維断面が直径(D)2nmから500 $\mu$ mの範囲にある円の中に入り、この直径が100nmから100 $\mu$ mの範囲であると好ましく、1 $\mu$ mから50 $\mu$ mの範囲が優先されることを特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項6】

繊維のアスペクト比(L/D)が3.5から2500の範囲であり、5から500であると好ましく、5から150であるとなお一層よいことを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項7】

繊維の線密度が0.15から30デニールの範囲であり、0.18から18デニールであると好ましいことを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

30

## 【請求項8】

実質的に直線状の剛性繊維が、ポリエステル、ポリウレタン、アクリルポリマー、ポリオレフィン、ポリアミドから選択される合成ポリマーの繊維であることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項9】

剛性繊維が屈折率の異なるポリマーからなるいくつかの層を交互に含む繊維ではないことを特徴とする、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項10】

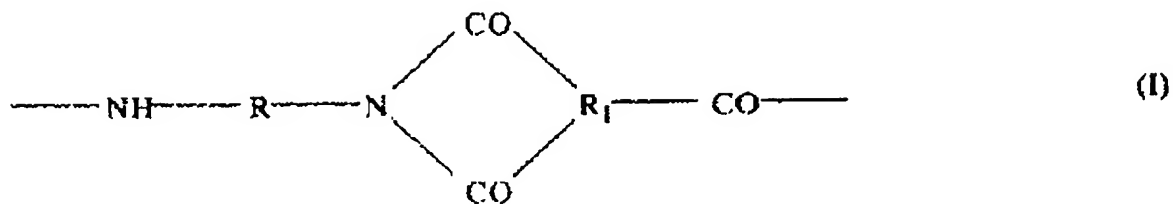
実質的に直線状の剛性繊維が芳香族ポリイミド-アミド繊維であることを特徴とする、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

40

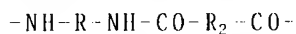
## 【請求項11】

実質的に直線状の剛性繊維が、式(1)：

【化 1】



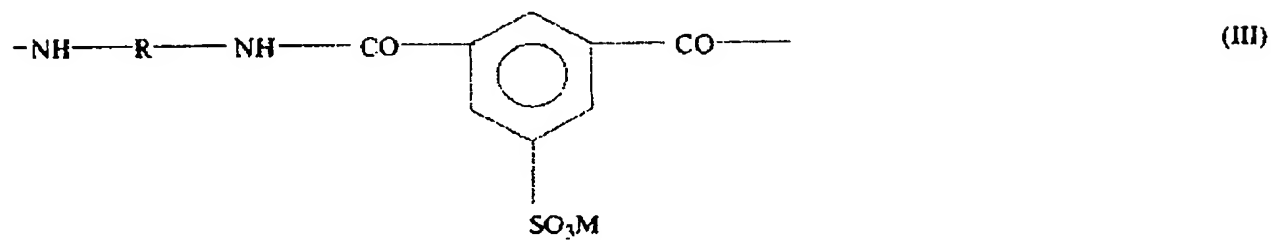
の繰り返し単位を含み、さらに式(II)：



(II)

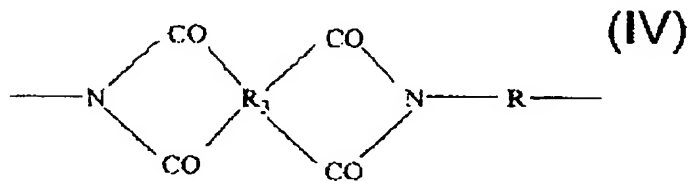
の繰り返し単位を任意に含み、さらに式(III)：

【化 2】



の繰り返し単位を任意に含み、さらに式(IV)：

【化 3】

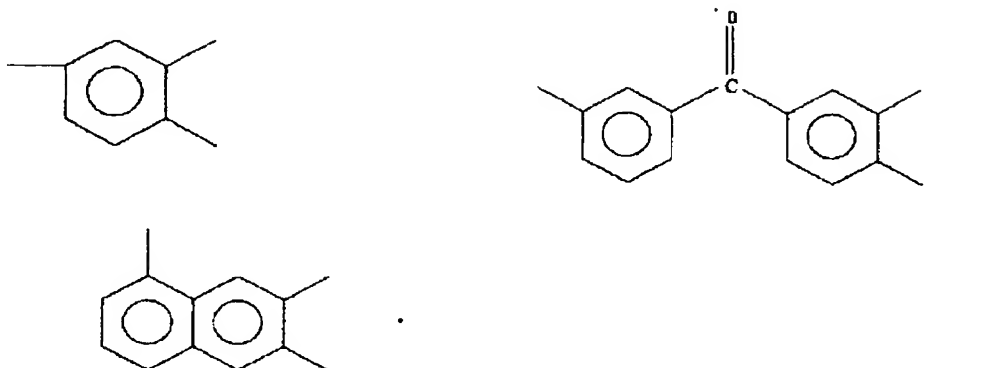


の繰り返し単位を任意に含む芳香族ポリイミド-アミド繊維であることを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 2】

R<sub>1</sub>が、下記：

【化 4】



のいずれかの基を示すことを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項 1 3】

Rが、下記の基：

10

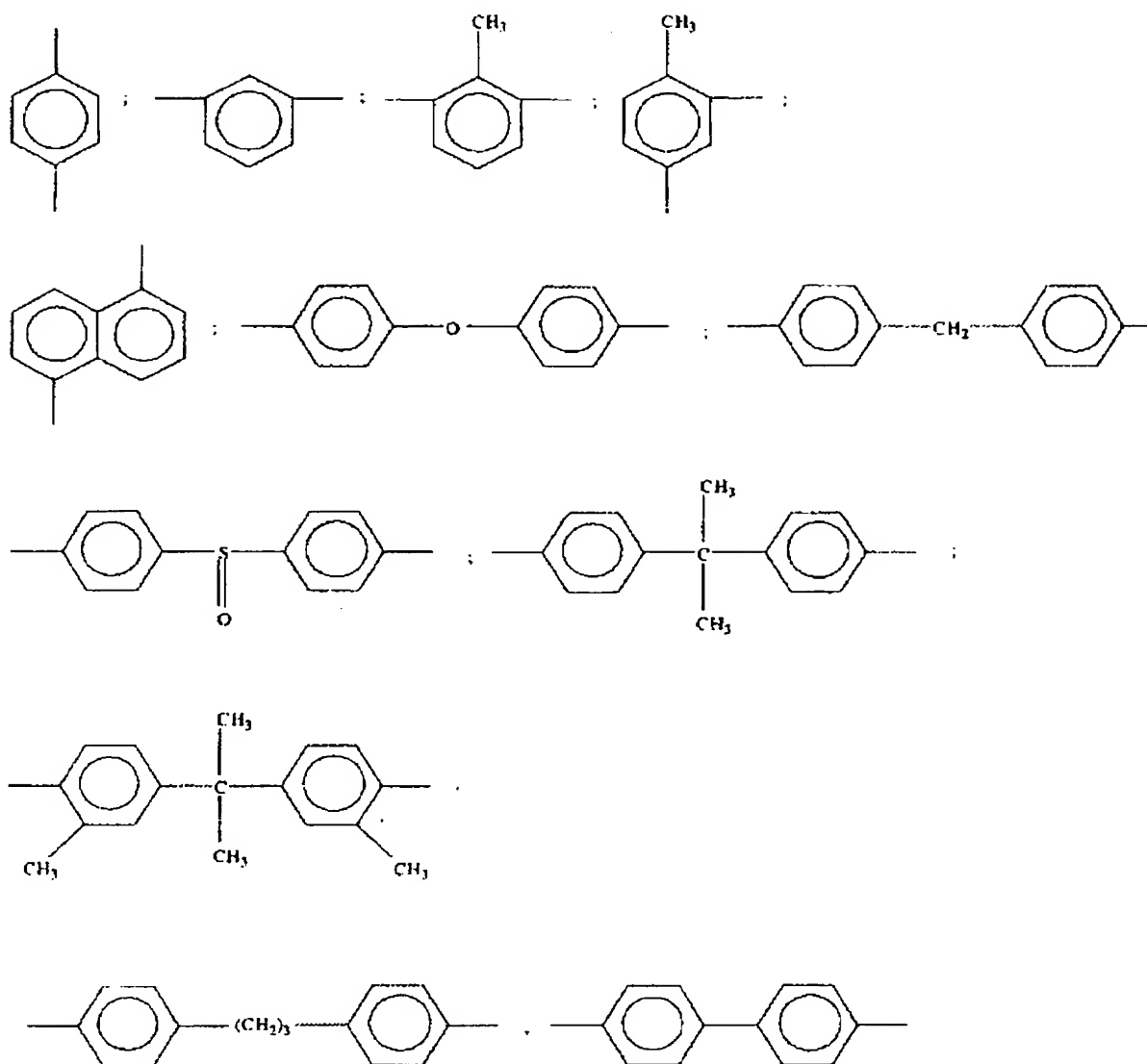
20

30

40

50

【化 5】



10

20

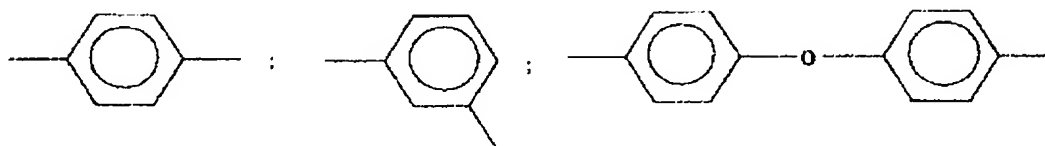
30

から選択されることを特徴とする、請求項11および12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

$R_2$ が、下式：

【化 6】



40

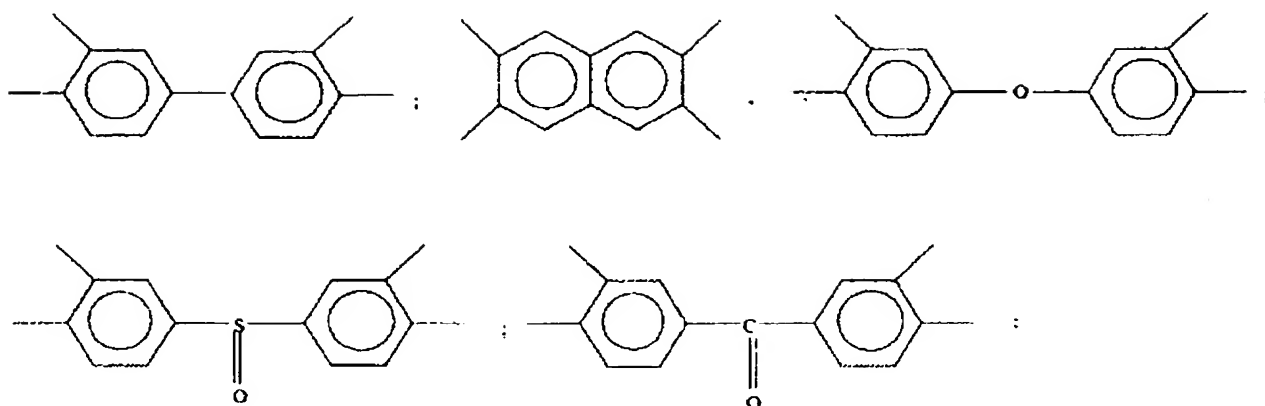
の基であることを特徴とする、請求項11から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項15】

$R_3$ が、下式：



## 【化 7】



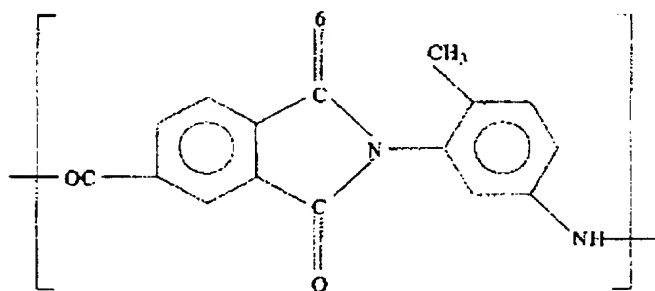
10

の基から選択されることを特徴とする、請求項11から14のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 16】

ポリイミド・アミドが、トリレンジイソシアネートとトリメリット酸無水物とを重合して得られるものであり、式：

## 【化 8】



20

の繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項11から15のいずれか一項に記載の組成物 30

## 【請求項 17】

実質的に直線状の剛性繊維が組成物の総重量に対して0.01重量%から10重量%の範囲の量で含まれ、0.1重量%から5重量%の範囲で含まれると好ましく、0.3重量%から3重量%の範囲で含まれる形が優先されることを特徴とする、請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 18】

振動数1Hzにて正弦応力下で測定した場合の初期粘稠性 $G'_1$ が $1 \times 10^2$  Paから $1 \times 10^5$  Paの範囲であり、 $5 \times 10^2$  Paから $5 \times 10^4$  Paの範囲であると好ましく、 $6 \times 10^2$  Paから $9 \times 10^3$  Paの範囲であるとなお一層よいことを特徴とする、請求項1から17のいずれか一項に記載の組成物 40

## 【請求項 19】

初期弾性 $\delta_1$ が $1^\circ$  から $45^\circ$  の範囲であり、 $10^\circ$  から $35^\circ$  の範囲であるとなお一層よいことを特徴とする、請求項1から18のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 20】

降伏点 $\tau_c$ が10Paから3500Paの範囲にあり、20Paから1000Paの範囲であると好ましいことを特徴とする、請求項1から19のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 21】

チキソトロピック増粘剤を含むことを特徴とする、請求項1から20のいずれか一項に記載の組成物。

50

## 【請求項 2 2】

組成物が水性媒質を含むことを特徴とする、請求項1から21のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 2 3】

水と任意に親水性有機溶媒とを含むことを特徴とする、請求項1から22のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 2 4】

親水性有機溶媒が、2から5個の炭素原子を有するモノアルコール、2から8個の炭素原子を有するポリオール、 $C_3 \sim C_4$ のケトン類、 $C_2 \sim C_4$ のアルデヒド類から選択されることを特徴とする、請求項23に記載の組成物。

10

## 【請求項 2 5】

水または水と親水性有機溶媒との混合物が、組成物の総重量に対して0.1重量%から90重量%の量で含まれ、0.1重量%から60重量%で含まれると好ましいことを特徴とする、請求項23または24に記載の組成物。

## 【請求項 2 6】

チキソトロピック増粘剤が、親水性粘土、カラギーナンガム、親水性発熱性シリカから選択される、水性媒質向けのチキソトロピックシクナーであることを特徴とする、請求項21から25のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 2 7】

親水性粘土が、スメクタイト、バーミキュライト、ステペンス石、緑泥石の類の粘土からなる群から選択されることを特徴とする、請求項26に記載の組成物。

20

## 【請求項 2 8】

親水性粘土が、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、バイデライト、サポナイトからなる群から選択されることを特徴とする、請求項26または27に記載の組成物。

## 【請求項 2 9】

液体脂肪相を含むことを特徴とする、請求項1から28のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 3 0】

液体脂肪相が、油、有機溶媒およびこれらの混合物から選択される脂肪物質を含むことを特徴とする、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 3 1】

鉱物油、動物油、植物油または合成起源の油、炭素質油、炭化水素質油、フッ素油および/またはシリコーン油から選択される油を、単独または混合物で含むことを特徴とする、請求項29または30に記載の組成物。

30

## 【請求項 3 2】

液体脂肪相が、組成物の総重量に対して0.1重量%から98重量%をなし、1から80重量%であると好ましいことを特徴とする、請求項29から31のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 3 3】

少なくとも1種の揮発性油または1種の揮発性有機溶媒を含むことを特徴とする、請求項29から32のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 3 4】

揮発性油が、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルヘキサトリシロキサン、ヘプタメチルオクチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、 $C_6 \sim C_{16}$ の分枝アルカンから選択されることを特徴とする、請求項33項に記載の組成物。

40

## 【請求項 3 5】

揮発性油が、組成物の総重量に対して0.1重量%から98重量%の範囲の量で含まれ、1%から65重量%で含まれると好ましいことを特徴とする、請求項33または34に記載の組成物。

## 【請求項 3 6】

不揮発性油を含むことを特徴とする、請求項29から35のいずれか一項に記載の組成物。

50

## 【請求項 37】

不揮発性油が、組成物の総重量に対して0.1重量%から80重量%の範囲の量で含まれ、0.1重量%から50重量%で含まれると好ましく、0.1重量%から20重量%で含まれるとなお一層よいことを特徴とする、請求項36に記載の組成物。

## 【請求項 38】

チキソトロピック増粘剤が、油性媒質向けのチキソトロピックシクナーであることを特徴とする、請求項21および29から37のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 39】

油性媒質向けのチキソトロピック増粘剤が、親有機性粘土、疎水性発熱性シリカ、エラストマー性オルガノポリシロキサンから選択されることを特徴とする、請求項38に記載の組成物。 10

## 【請求項 40】

チキソトロピック増粘剤が、組成物の総重量に対して0.5重量%から15重量%の範囲の含有量で含まれ、1重量%から15重量%の範囲で含まれると好ましく、2重量%から10重量%の範囲で含まれる形が優先され、2重量%から8重量%の範囲で含まれる形が一層優先されることを特徴とする、請求項21、26から28、38、39のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 41】

付加的増粘剤を含むことを特徴とする、請求項21から40のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 42】

付加的親水性増粘剤を含むことを特徴とする、請求項21から41のいずれか一項に記載の組成物。 20

## 【請求項 43】

付加的チキソトロピック剤が会合性ポリウレタンであることを特徴とする、請求項1から42のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 44】

付加的親油性増粘剤を含むことを特徴とする、請求項21から43のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 45】

付加的増粘剤が、組成物の総重量に対して0.1重量%から5重量%の範囲の量で含まれ、0.1重量%から3重量%の範囲で含まれると好ましいことを特徴とする、請求項41から44のいずれか一項に記載の組成物。 30

## 【請求項 46】

造膜性ポリマーが、ビニルポリマー、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、セルロース系ポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1から45のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 47】

造膜性ポリマーが水性分散液中に粒子の形態で含まれることを特徴とする、請求項1から46のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 48】

造膜性ポリマーが、組成物の総重量に対してポリマーの乾燥成分含有量で0.1重量%から60重量%の範囲で含まれ、0.5重量%から40重量%で含まれると好ましく、1重量%から30重量%で含まれるとなお一層よいことを特徴とする、請求項1から47のいずれか一項に記載の組成物。 40

## 【請求項 49】

ワックスの融点が30℃を超え、120℃までの範囲であることを特徴とする、請求項1から48のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 50】

ワックスが、蜜ロウ、ラノリンロウ、イボタロウ、ライスワックス、カルナバロウ、キャンデリラロウ、オウリキューリーロウ、コルクファイバロウ、サトウキビロウ、木ロウ、 50

ハゼロウ、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、オゾケライト、セレシンワックス、リグナイトワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュャートロブシュ合成によって得られるワックス、40℃で固まった状態である脂肪酸エステルおよびグリセリド、直鎖状または分枝状の $C_8 \sim C_{32}$ の脂肪鎖を有する動物油または植物油の触媒水素化によって得られるワックス、シリコンワックス、フッ素系ワックスおよびこれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1から49のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項51】

ワックスの硬度が0.05MPaから15MPaの範囲であることを特徴とする、請求項1から50のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項52】

ワックスが、組成物の総重量に対して0.1重量%から50重量%の範囲の量で含まれ、0.5重量%から30重量%で含まれると好ましく、1重量%から20重量%で含まれるとなお一層よいことを特徴とする、請求項1から51のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項53】

ペースト状の脂肪物質を含むことを特徴とする、請求項1から52のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項54】

界面活性剤を含むことを特徴とする、請求項1から53のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項55】

長さが0.8mm未満であり、0.1mmから0.5mmの範囲であると好ましい、剛性繊維とは異なる付加的な短い繊維を含むことを特徴とする、請求項1から54のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項56】

着色剤を含むことを特徴とする、請求項1から55のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項57】

着色剤が、顔料、パール光沢剤、脂溶性着色料、水溶性着色料から選択されることを特徴とする、請求項56に記載の組成物。

【請求項58】

着色剤が、組成物の総重量に対して0.01重量%から30重量%の範囲の量で含まれることを特徴とする、請求項53または54に記載の組成物。

30

【請求項59】

フィラーを含むことを特徴とする、請求項1から58のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項60】

酸化防止剤、防腐剤、香料、中和剤、皮膚軟化剤、保湿剤、ビタミン、サンスクリーン剤、可塑剤、合着剤から選択される化粧料用添加剤を含むことを特徴とする、請求項1から59のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項61】

睫をコートするための組成物の形態、眉毛用の製品、アイライナ、唇用の製品、頬紅またはアイシャドウ、ファンデーション、ボディ用メイクアップ製品、コンシーラー、マニキュア、スキンケア製品であることを特徴とする、請求項1から60のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項62】

ケラチン質繊維用のケア用組成物またはメイクアップ組成物であることを特徴とする、請求項1から61のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項63】

マスカラであることを特徴とする、請求項1から62のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項64】

請求項1から63のいずれか一項に記載の組成物をケラチン物質に塗布することを含む、ケラチン物質をメイクアップしてケアするための化粧方法。

50

## 【請求項 6 5】

請求項1から60および62または63に記載の組成物を睫に塗布することを含む、睫をメイクアップしてケアするための化粧方法。

## 【請求項 6 6】

均一な塗布、特にメイクアップをケラチン物質の表面に施す目的で、少なくとも1種の造膜性ポリマーおよび/または少なくとも1種のワックスを生理学的に許容され得る媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物に、実質的に直線状の剛性繊維を用いる使用。

## 【請求項 6 7】

睫から延長した長さを得るおよび/または睫の延長を擬製する目的で、請求項1から60に記載の組成物を含むマスカラを用いる使用。 10

## 【請求項 6 8】

睫から延長した長さを得るおよび/または睫の延長を擬製する目的で、少なくとも1種の造膜性ポリマーおよび/または少なくとも1種のワックスを生理学的に許容され得る媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物に、実質的に直線状の剛性繊維を用いる使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の主題のひとつは、剛性繊維と造膜性ポリマーおよび/またはワックスから選択される化合物とを生理学的に許容され得る媒体中に含む、特に化粧分野向けの組成物にある。また、本発明の主題のひとつは、この組成物を利用してメイクアップまたはケラチン物質を化粧料でケアするための方法にある。本発明による組成物および方法は、具体的には特にヒトの、唇を含む皮膚、睫、眉毛、毛髪および爪など体の表面に生えたものなどのケラチン物質を対象にしている。特に、本発明はマスカラに関するものである。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明による組成物は、眉毛、毛髪、睫などのケラチン質繊維をコートするための製品の形態、特に睫コート用組成物(マスカラ)、アイライナ、唇用の製品、頬紅またはアイシャドウ、ファンデーション、ボディ用メイクアップ製品、コンシーラー、マニキュアまたはスキンケア製品の形態で提供し得るものである。 30

## 【0003】

このケラチン質繊維をコートするための組成物は、メイクアップ組成物、化粧をした上に塗るトップコートとも呼ばれる組成物、あるいは、睫、眉毛または毛髪のトリートメント(またはケア)用の組成物であってもよい。

## 【0004】

当該技術分野では、ケラチン物質のケア用組成物またはメイクアップ組成物に繊維を用いて、こうした組成物の化粧性を改善することが周知である。

## 【0005】

これについては、マスカラ組成物に繊維を配合して睫を長く太くする効果を得ることが特開平3-151613号公報において周知である。また、特開昭57-158714号公報および特開平9-263518号公報には、水性分散液中に繊維とアクリルタイプのポリマーとを含むマスカラ組成物が記載されている。 40

## 【0006】

同様に、特開平6-9340号公報および特開平7-179323号公報には、水性分散液中に繊維、特にナイロン繊維と造膜性ポリマーとを含むマスカラ組成物が記載されている。

## 【0007】

フランス特許出願公開第2817477号には、ポリプロピレン、PET、ポリアミド6、ポリアミド66などの合成すなわち人工のポリマーを主成分とする繊維を含む化粧料組成物または 50

化粧品が記載されている。

- 【特許文献 1】特開平3-151613号
- 【特許文献 2】特開昭57-158714号
- 【特許文献 3】特開平9-263518号
- 【特許文献 4】特開平6-9340号
- 【特許文献 5】特開平7-179323号
- 【特許文献 6】フランス特許出願公開第2817477号
- 【特許文献 7】欧州特許出願公開第6921217号
- 【特許文献 8】欧州特許出願公開第686858号
- 【特許文献 9】米国特許第5472798号 10
- 【非特許文献 1】R.PIGEONおよびP.ALLARD、Chimie Macromoleculaire Appliquee、40/41 (1974)、第139～158頁(No.600)
- 【特許文献 10】米国特許第3802841号
- 【特許文献 11】フランス特許出願第2079785号
- 【特許文献 12】欧州特許出願公開第0360728号
- 【特許文献 13】欧州特許出願公開第0549494号
- 【非特許文献 2】P.CousotおよびJ.L.Grossiord、「Comprendre la rheologie-De la circulation du sang a la prise du beton」、EDP Science出版、2002年、第16頁および第17頁
- 【非特許文献 3】G.CouarrazeおよびJ.L.Grossiord、「Initiation a la rheologie」、20 第2版、1991年、Edition Lavoisier-Tec 1 Doc.
- 【特許文献 14】欧州特許出願公開第847752号
- 【非特許文献 4】Mineralogie des argiles,S. Caillere,S. Henin,M. Rautureau,2nd edition 1982,Masson
- 【非特許文献 5】CTFA(第6版、1995)
- 【特許文献 15】欧州特許出願公開第0295886号
- 【非特許文献 6】G.Fonnum、J.BakkeおよびFk.Hansen-Colloid Polym.Sci 271、380.389(1993)
- 【特許文献 16】欧州特許出願公開第708114号
- 【特許文献 17】米国特許第5783657号 30
- 【特許文献 18】欧州特許出願公開第749747号
- 【特許文献 19】欧州特許出願公開第749746号
- 【特許文献 20】欧州特許出願公開第923928号
- 【特許文献 21】欧州特許出願公開第930060号
- 【特許文献 22】フランス特許出願公開第2232303号
- 【特許文献 23】欧州特許出願公開第557196号
- 【特許文献 24】欧州特許出願公開第1048282号
- 【非特許文献 7】「Encyclopedia of Chemical Technology、KIRK-OTHMER」、第22巻、第3版、1979、WILEY、第333～432頁
- 【非特許文献 8】「Encyclopedia of Chemical Technology、KIRK-OTHMER」、第22巻、第3版、1979、WILEY、347～377頁 40
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0008】

通常、繊維を含む組成物には増粘剤を配合して粘稠性を持たせ、組成物をケラチン物質に塗布しやすいようにしてある。しかしながら、ヒドロキシエチルセルローズなど組成物中に配合すると繊維をうまく分散できなくなるシクナーもあることが認められている。このため組成物をケラチン物質に塗布する際に繊維が綺麗にばらけず、ケラチン物質の表面で繊維の向きが不規則な状態でばらけてしまうため、塗布にムラがでて、想定される良好な化粧性に悪影響がおよぶ。特にマスカラの場合は、繊維の分散性が悪いと睫を長くす 50

る効果がそれほど得られず、均一ではなくなってしまう。

【0009】

特に、繊維入りのマスカラ組成物では睫を長くする効果が組成物の塗布後に短時間で失われるため、この効果を最適な状態で長持ちさせることはできない。確かに睫の先に繊維が残ることはない。

【0010】

従来技術の繊維を含むマスカラ組成物で得られる効果は、特に睫の見た目がいわゆる「厚化粧女」のみっともない形になってしまう、濃いおよび/または長いおよび/またはカールした睫の場合にはなおさら美しさの点で喜ばれないことが多い。

【0011】

したがって、優れた化粧性と均一かつ思い通りのメイクアップ仕上げとを得ることができる化粧料組成物、特にマスカラ組成物には需要がある。

【0012】

特に、睫と完全に連続した状態で睫を完璧に長くし、繊維を睫の先から正確に続いてばらつきなく規則的に並べ、美しさの点で最適な効果を得ることができるマスカラ組成物に需要がある。

【0013】

この組成物はさらに、睫などのケラチン質繊維にしっかりと付着すべきものであり、ダマにならずに短時間で簡単に塗布できるものでなければならない。

【0014】

本発明の目的は、とりわけこうした需要に応じて上述した要件を満たすことにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本願発明者らは、造膜性ポリマーおよび/またはワックスから選択される少なくとも1種の化合物を含有する、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物に、特定の繊維を用いることで、繊維が均一分散しているがゆえにケラチン物質(特に睫)を均一かつ思い通りにメイクアップできる組成物を得られることを見出した。特に、この組成物がマスカラの場合、睫のタイプの違いとは無関係に、睫に塗布した繊維が揃って睫から自然に延びた形で定着する。したがって、これらの繊維はバラバラにならずに睫から自然に延びることになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

さらに正確に述べると、本発明の主題のひとつは、実質的に直線状の剛性繊維と造膜性ポリマーおよび/またはワックスから選択される少なくとも1種の化合物とを生理学的に許容される媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物にある。

【0017】

また、本発明の主題のひとつは、上述したような組成物をケラチン物質に(特に睫に)塗布することを含む、ケラチン物質、特に睫をメイクアップしてケアするための化粧方法にある。

【0018】

さらに、本発明の主題のひとつは、均一な塗布、特にメイクアップをケラチン物質の表面に施す目的で、上述したような組成物を使用することにある。

【0019】

さらに、本発明の主題のひとつは、均一な塗布、特にメイクアップをケラチン物質の表面に施す目的で、少なくとも1種の造膜性ポリマーおよび/または少なくとも1種のワックスを生理学的に許容され得る媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物に、実質的に直線状の剛性繊維を用いることにある。

【0020】

さらに、本発明の主題のひとつは、睫から延長した長さを得るおよび/または睫の延長を擬製する目的で、上記にて定義したような組成物を含むマスカラを用いることにある。

10

20

30

40

50

## 【0021】

さらに、本発明の主題のひとつは、睫から延長した長さを得るおよび/または睫の延長を擬製する目的で、少なくとも1種の造膜性ポリマーおよび/または少なくとも1種のワックスを生理学的に許容され得る媒体中に含む、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物に、実質的に直線状の剛性繊維を用いることにある。

## 【0022】

本発明によれば、この組成物は、実質的に直線状の剛性繊維を含む。

## 【0023】

特許請求の範囲を含む本願明細書に物理化学的な値の記載がある場合、これらの値については特に明記しない限り周囲温度(25℃)にて測定したものとしてみなす。

10

## 【0024】

「繊維」という用語は、長さLかつ直径Dであって、DよりもLの方が相当に長く、繊維の断面に内接する円の直径がDになる物体を意味すると理解されたい。特に、L/Dの比(またはアスペクト比)を3.5から2500の範囲で選択し、5から500の範囲で選択すると好ましく、5から150の範囲で選択するとなお一層よい。

## 【0025】

都合がよいのは、長さが0.8mmから5mmの範囲であり、1mmから4mmの範囲であると好ましく、1mmから3mmの範囲であると好ましく、2mmであるとなお一層良い同一の繊維長の場合で、繊維の長手方向中心軸に対する繊維端での接線と繊維長の半分に相当する繊維の長手方向中心軸上にある点と前記端とを結ぶ線とがなす角度が15°未満になり、繊維の長手方向中心軸に対する繊維に沿った中間点での接線と繊維長の半分に相当する繊維の長手方向中心軸上にある点と一方の端とを結ぶ線とがなす角度が15°以下になるような繊維が、繊維数量で少なくとも50%を占め、繊維数量で少なくとも75%を占めると好ましく、繊維数量で少なくとも90%を占めるとなお一層よい。

20

## 【0026】

上述した角度は繊維の両端と繊維に沿った中点とにおいて測定したものであり、要するにこの場合は3回の測定を行って測定した角度の平均が15°以下になると好都合である。

## 【0027】

特に、繊維のどの点においても接線が15°未満の角度をなす。

## 【0028】

本件特許出願において、繊維上の一点において接線が形成する角度とは、繊維の長手方向中心軸に対する前記繊維上の一点での接線と、前記一点に近い方の繊維端と繊維長の半分に相当する繊維の長手方向中心軸上にある点とを結ぶ線とがなす角度である。

30

## 【0029】

通常、組成物に混入される繊維は同一長さの繊維であるか実質的に長さの等しい繊維である。

## 【0030】

さらに正確に説明すると、本発明によれば、繊維濃度1重量%で繊維を分散させた媒体をレンズ倍率2.5倍で全視野を観察可能な顕微鏡下にて観察した場合に、繊維数の大半すなわち繊維数量で繊維の少なくとも50%が上述した角度条件を満たすものとし、繊維数量で繊維の少なくとも75%がこれを満たすと好ましく、繊維数量で繊維の少なくとも90%がこれを満たすとなお一層よい。角度値を求める際の測定値は繊維長が同一である場合のものであるが、この繊維長は0.8mmから5mmの範囲内であり、1mmから4mmであると好ましく、1mmから3mmであると好ましく、2mmであるとなお一層よい。

40

## 【0031】

観察を行う媒体は、たとえば水や、クレイの水性ゲルまたは後述する会合性ポリウレタンの水性ゲルなど、繊維を良好に分散させることのできる分散媒体である。繊維を含む組成物をじかに検査することも可能である。調製した組成物または分散系の試料を、スライドとガラス製カバースリップとの間に挟み、レンズ倍率2.5倍で全視野を観察可能な顕微鏡で検査する。ここでは全視野であるため繊維全体を観察することができる。

50



## 【0032】

なお、本発明の組成物に配合される繊維は剛性繊維としても定義でき、剛性繊維でないがゆえに顕微鏡検査時にかなり曲率の大きなループができる従来技術の組成物における繊維とは異なるものである。

## 【0033】

言い換えると、本発明の組成物の繊維はもともと実質的に直線状のものであるが、分散媒体の中に入れてもその形状が実質的に変化するように見えず、実質的に常にまっすぐすなわち直線状であるといえる形状を反映して、上記にて定義した角度条件が達成される。この角度条件には、本発明の組成物で用いる繊維のように小さなサイズの物体では本発明において選択した以外のパラメータで表現することなど到底できない繊維の硬度が反映されている。

10

## 【0034】

さらに正確に述べると、本発明の組成物の繊維が満たさなければならない角度条件は、繊維の硬度がゆえに実質的に直線状の状態に維持される、繊維の形状を保持することを示している。

## 【0035】

従来技術の繊維では、「直線状のスティック」の形が保たれず、よって本発明の組成物の繊維に対する角度条件は満たされず、睫を長くする効果を得ることができないため最適な状態にはならない。

## 【0036】

可撓性がある従来技術の繊維はもともと直線状の形状ではなく、化粧料組成物などの分散媒体中に入れると繊維が歪んでループが形成されてしまい、睫を長くする効果は得られず、睫の見た目が悪くなる。ごくありふれた比喻であるが、本発明による繊維を形状が保たれた硬くて直線状の調理前のスパゲッティにたとえることができ、可撓性がある従来技術の繊維の方は、歪んで曲がり、直線状の形状を維持できない調理後のスパゲッティにたとえられる。

20

## 【0037】

上述した特定の繊維が配合された本発明の組成物は化粧性に優れ、マスカラの場合であれば特に均一かつ思い通りのメイクアップを可能にするものである。特に、この組成物を睫に塗布すると、剛性繊維は不規則に配置されるのではなく睫から続いて伸びる形になる。実際、本発明による組成物を用いると、完全かつ正確に睫の先から伸びる形になる、組成物中の特定の繊維のおかげで、睫を長くする点で極めて高い効果が得られる。本発明の組成物では確かに本当の意味での「人工」睫を付けることが可能になるが、これは剛性のない繊維が含まれた従来技術の組成物では全くもって不可能なことである。

30

## 【0038】

本発明によるマスカラ組成物を用いると、剛性のないカールした繊維を含む従来技術の組成物では特に見た目が悪くなっていた濃いおよび/または長いおよび/またはカールした睫の場合であっても、これを完璧に長くして美しさの面で最適な効果を得ることができる。

## 【0039】

本発明によるマスカラ組成物では、繊維が睫の先から正確に続いて睫を完全に「模して」いるため、裸眼では繊維が見えないような形で睫を完全に連続させることができる。

40

## 【0040】

これらの繊維は、単一のものであってもよいし、たとえば編んだものなど何本かをまとめたものであってもよい。その形状や形態のタイプについては特に問わず、想定される個々の用途に応じて断面が円形または多角形(正方形、六角形または八角形)などとすることができる。都合がよいのは、繊維の断面(繊維の長さ方向の軸に垂直な断面)で長い方の長さL1と短い方の長さL2(L2は繊維の厚みに相当)とに関して、L1/L2(L1/L2の比は断面縦横比(flattening factor)とも呼ばれる)が4以上にならないような場合である。

## 【0041】

50

特に、怪我を防ぐ目的で繊維の両端は丸いおよび/または滑らかである。

【0042】

特に、これらの繊維は長さ(L)が0.8mmから5mmであればよく、1mmから4mmの範囲であると好ましく、1mmから3mmであるとなお一層よい。繊維の断面については、直径(D)が2nmから500 $\mu$ mの範囲にある円の中に入ればよく、円の直径が100nmから100 $\mu$ mの範囲であると好ましく、1 $\mu$ mから50 $\mu$ mであるとなお一層よい。

【0043】

繊維の線密度はデニール単位で表されることが多い。デニールとは糸9kmあたりの重量をグラム数で示したものである。好ましくは、本発明に従って用いる繊維は線密度が0.15から30デニールの範囲のものであり、0.18から18デニールであるとなお一層よい。

10

【0044】

これらの繊維は25℃で水に不溶性であると都合がよい。

【0045】

この剛性繊維については、ポリエステル、ポリウレタン、アクリルポリマー、ポリオレフィン、ポリアミドから選択される合成ポリマーの繊維から選択するとよく、特に非芳香族ポリアミドおよび芳香族ポリイミド-アミドから選択するとよい。剛性繊維は、屈折率の異なるポリマーからなるいくつかの層を交互に含む繊維ではない方が都合がよい。

【0046】

剛性繊維の一例として以下の素材からなる繊維をあげることができる。

デュポンドヌムール社からFIBRE 255-100-R11-242T SIZE 3mm(八葉断面)、FIBRE 265 3 4-R11-56T SIZE 3mm(丸断面)、FIBRE COOLMAX 50-34-591 SIZE 3mm(四葉断面)という名前で販売されている糸を切断して得られるものなどのポリエステル、

セルスエードプロダクツ社からTRILOBAL NYLON 0.120-1.8 DPF、TRILOBAL NYLON 0.120-18 DPF、NYLON 0.120-6 DPFという名前で販売されているものや、デュポンドヌムール社からFIBRE NOMEX BRAND 430 SIZE 3 MMという名前で販売されている糸を切断して得られるものなどのポリアミド、

ロディア社から「ケルメル」、「ケルメルテック」という名前で販売されているものなどのポリイミド-アミド、

特にデュポンドヌムール社からケブラー(登録商標)という名前で販売されているポリ(p-フェニレン-テレフタルアミド)(またはアラミド)、

30

欧州特許出願公開第6921217号公報、同第686858号公報および米国特許第5472798号に記載されているものなど、ポリエステル、アクリルポリマー、ポリアミドから選択されるポリマーからなる複数の層を含む多層構造を有する繊維。このような繊維は、帝人株式会社から「モルフォテックス」、「テイジンテترونモルフォテックス」という名前で販売されている。

【0047】

特に好ましい剛性繊維は芳香族ポリイミド-アミド繊維である。

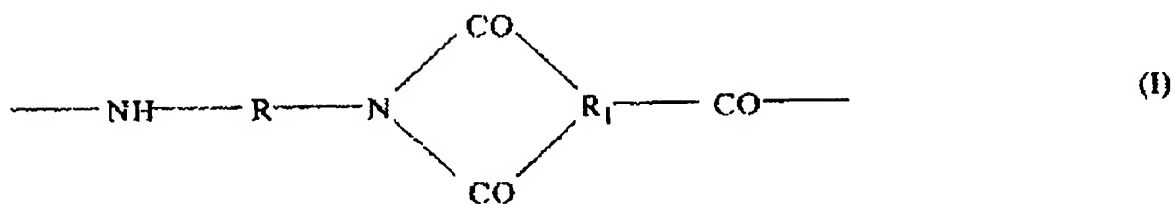
【0048】

本発明による繊維の組成物に配合する芳香族ポリイミド-アミドはどのような芳香族ポリイミド-アミドであってもよいが、通常は以下の一般式(1)に対応する繰り返し単位を含む。

40

【0049】

【化1】



【0050】

10

これらの芳香族ポリイミド-アミドはさらに、式(II)の繰り返し単位(「アミド」単位)を含むものであっても構わない。

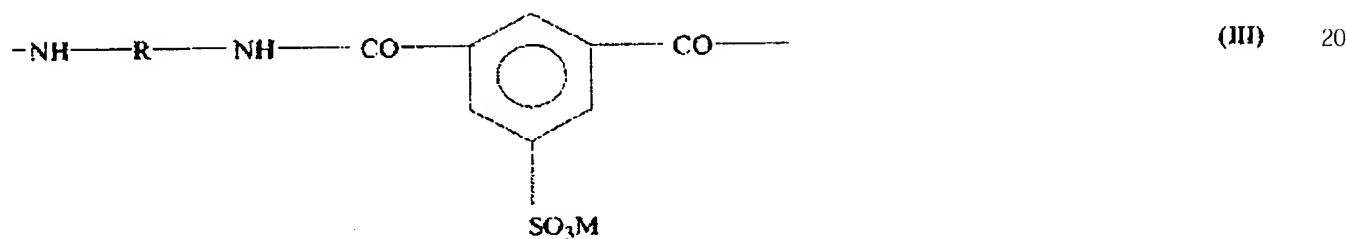


【0051】

これらの芳香族ポリイミド-アミドはさらに、式(III)の繰り返し単位(「アミド」単位)を含むものであっても構わない。

【0052】

【化2】



【0053】

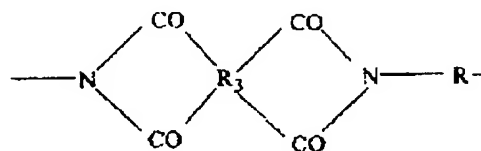
これらの芳香族ポリイミド-アミドはさらに、式(IV)の繰り返し単位(「アミド」単位)を含むものであっても構わない。

【0054】

30

【化3】

(IV)



(式中、Rは二価の芳香族基を示し、R<sub>2</sub>は二価の芳香族基を示し、R<sub>3</sub>は四価の芳香族基を示し、R<sub>1</sub>は三価の芳香族基を示し、Mはアルカリまたはアルカリ土類金属を示す。)

40

【0055】

たとえば、RおよびR<sub>2</sub>は各々独立に、6から10個の炭素原子を有する、置換されていてもよい芳香環および/または5から10個の原子を有する芳香族の特徴を持つ、置換されていてもよい複素環を少なくとも1つ含み、かつ、S、N、Oから選択されるヘテロ原子を1個以上含む二価基を示し、R<sub>1</sub>は、6から10個の炭素原子を有する、置換されていてもよい芳香族炭素環および/または5から10個の原子を有する芳香族の特徴を持つ、置換されていてもよい複素環を少なくとも1つ含み、かつ、S、N、Oから選択されるヘテロ原子を1個以上含む三価基を示す。

【0056】

上記の式(I)において、R<sub>1</sub>は、たとえば、炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ

50

基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つまたは2つで置換されていてもよい1つのベンゼン環、あるいは、炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい複数のベンゼン環であればよく、たとえば $R_1$ を単結合または二価基によって互いに連結された2から5個の環を含むものとすることができる。この場合、前記環同士の連結位置を独立にメタ位またはパラ位にすることが可能である。

## 【0057】

前記環同士を連結する前記二価基はたとえば以下のものから選択される。

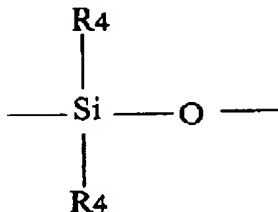
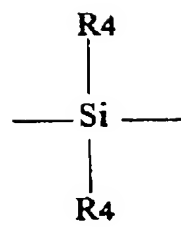
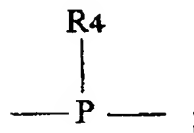
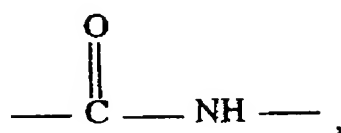
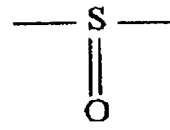
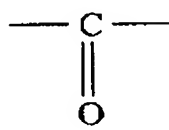
好ましくは同一炭素で、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン1つ以上および/または水酸基1つ以上で置換されていてもよい、炭素数1から10の直鎖状または分枝状のアルキル基(たとえばアルキリデンまたはアルキレン基)から誘導される二価基であり、前記二価基が過フッ化アルキレン基などの過フッ化アルキルから誘導される二価基であるものも依然として好ましく、

O、Sから選択されるヘテロ原子、

## 【0058】

下式のいずれかの基；

## 【化4】



(式中、 $R_4$ は、メチル、エチル、イソプロピルなど、炭素数1から10のアルキル基から選択される)。

## 【0059】

また、 $R_1$ は、炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい縮合多環式炭素基を示すものであってもよく、前記多環式炭素基は、たとえばナフタレン、フェナントレン、コロネン、ペリレン、フェニリダンなどから選択される、ベンゼン環を2から5個含む。

## 【0060】

また、 $R_1$ は、チオフェン、ピラジン、ピリジン、フラン、キノリン、キノキサリン、イソベンゾフランなどの芳香族の特徴を持つ複素環または縮合複素環を示すものであってもよく、この複素環は、炭素数1から10のアルキル基(たとえば、メチル、エチル、イソプロ

10

20

30

40

50

ピルなど)およびアルコキシ基とハロゲン原子(F、Cl、Br、I)とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい。

【0061】

本発明との絡みで利用できるポリイミド-アミドとしては、 $R_1$ がベンゼン環であるもの、2つのベンゼン環が酸素橋で互いに連結されたもの、あるいはナフタレン環をあげることもできる。

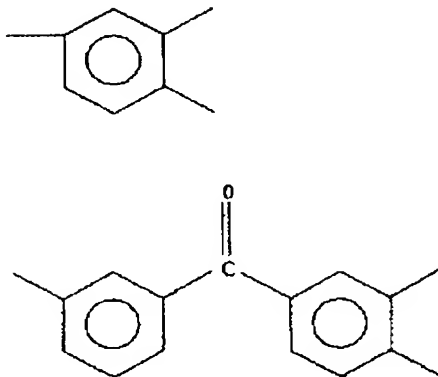
【0062】

好ましい基 $R_1$ は以下のとおりである。

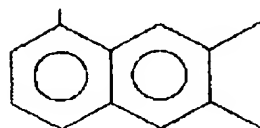
【0063】

【化5】

10



20



30

【0064】

基 $R_3$ は、三価基ではなく四価である点が異なるだけで基 $R_1$ の場合と同じ定義に相当する。

【0065】

$R$ および $R_2$ は、同一であっても異なってもよく、各々がたとえば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、メトキシなどの炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい、メタ位またはパラ位に連結のある二価のベンゼン環1つを示すか、あるいは、炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい複数のベンゼン環を示し、たとえば $R$ および $R_2$ を単結合または二価基によって互いに連結された2から5個の環を含むものとすることができる。

40

【0066】

$R$ または $R_2$ のベンゼン環同士を連結する前記二価基はたとえば以下のものから選択される。

好ましくは同一炭素で、F、Cl、BrおよびIから選択されるハロゲン1つ以上および/またはは水酸基1つ以上で置換されていてもよい、炭素数1から10の直鎖状または分枝状のアルキ

50

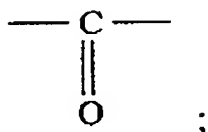
ル基(たとえばアルキリデンまたはアルキレン基)から誘導される二価基であり、前記二価基が過フッ化アルキレン基などの過フッ化アルキルから誘導される二価基であるものも依然として好ましく、

0、Sから選択されるヘテロ原子、

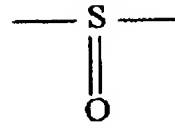
【0067】

下式のいずれかの基；

【化6】

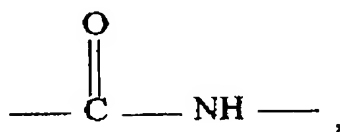


；

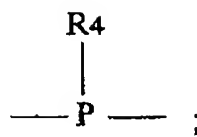


；

10

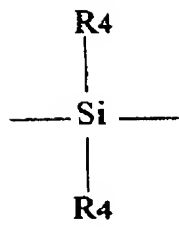


，

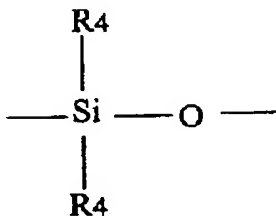


；

20



；



(式中、 $\text{R}_4$ は、メチル、エチル、イソプロピルなど、炭素数1から10のアルキル基から選択される)。

30

【0068】

また、 $\text{R}$ および $\text{R}_2$ は各々、炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい二価の縮合多環式炭素基を示すものであってもよく、前記多環式炭素基は、たとえばベンゼン環を2から5個含むことができ、たとえば、ナフタレン、フェナントレン、コロネン、ペリレン、フェニリダンなどから選択できるものである。

【0069】

また、 $\text{R}_2$ は、チオフェン、ピラジン、ピリジン、フラン、キノリン、キノキサリン、イソベンゾフランなどの芳香族の特徴を持つ複素環または縮合複素環を示すものであってもよく、この複素環は、たとえばメチル、エチル、イソプロピル、メトキシなどの炭素数1から10のアルキル基およびアルコキシ基とハロゲン原子(F、Cl、Br、I)とニトロ基とスルホニル基とから選択される置換基1つ以上で置換されていてもよい。

40

【0070】

好ましいポリイミド-アミドとしては、 $\text{R}$ がジフェニルメタン基であって $\text{R}_2$ がフェニル-1,4-ジイル基であるもの、あるいは $\text{R}$ がジフェニルエーテル基であって $\text{R}_2$ がフェニル-1,4-ジイル基であるものがあげられる。

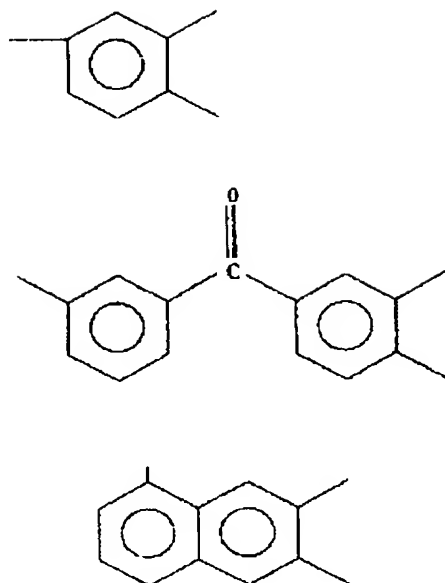
【0071】

基 $\text{R}_1$ の例については上記にて列挙したとおりである。

【0072】

50

【化 7】



10

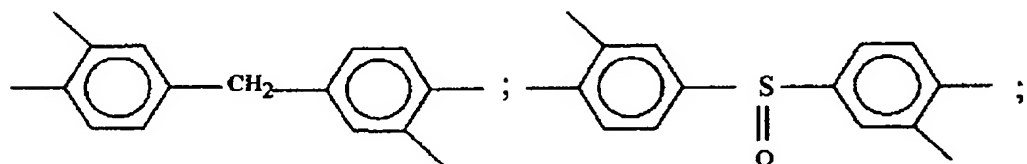
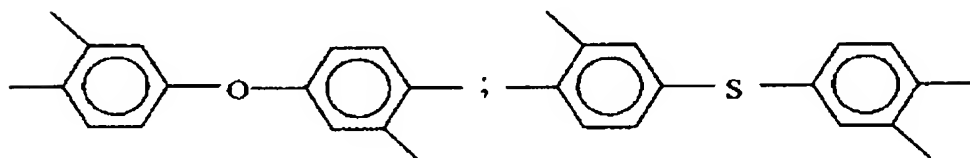
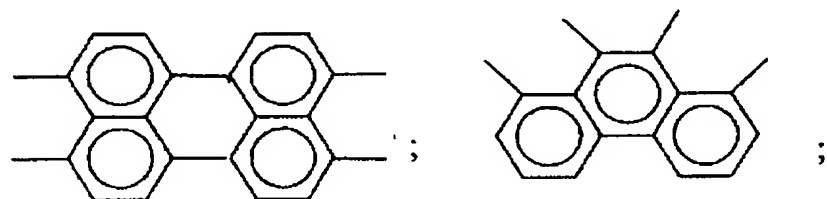
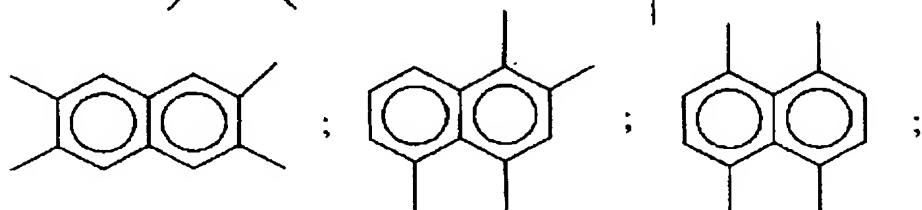
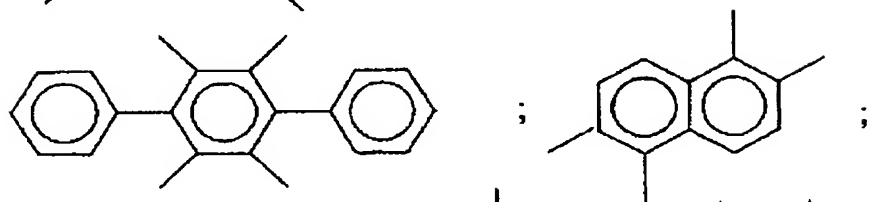
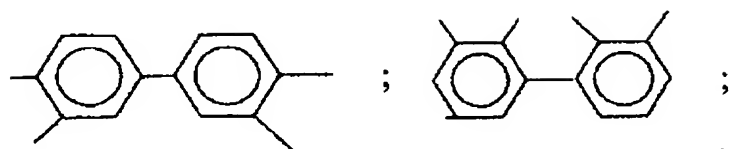
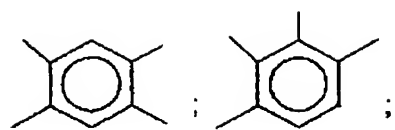
20

【 0 0 7 3 】

基R<sub>3</sub>の例は以下のとおりである。

【 0 0 7 4 】

【化 8 a】



10

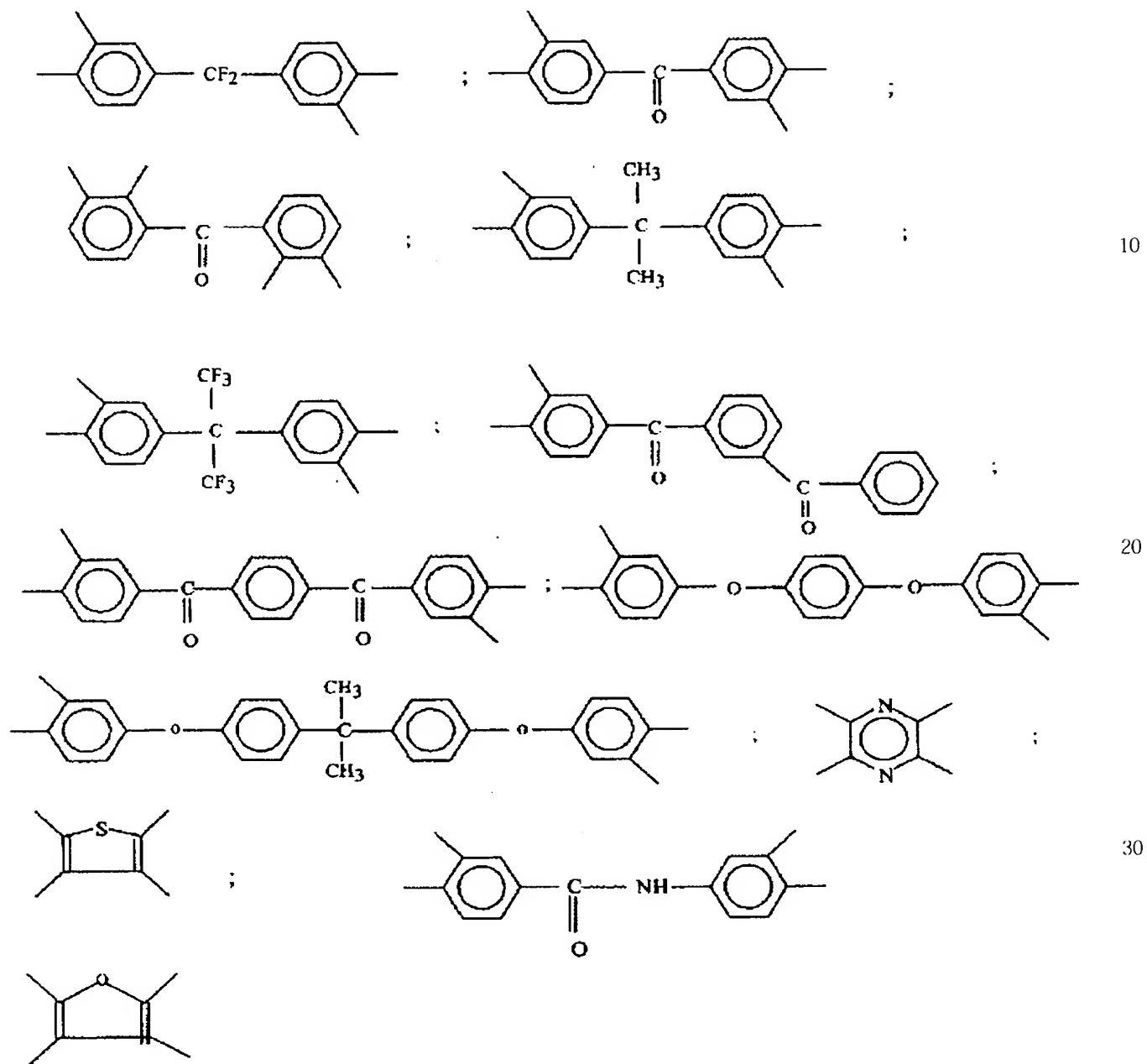
20

30

40



【化 8 b】



10

20

30

【 0 0 7 5 】

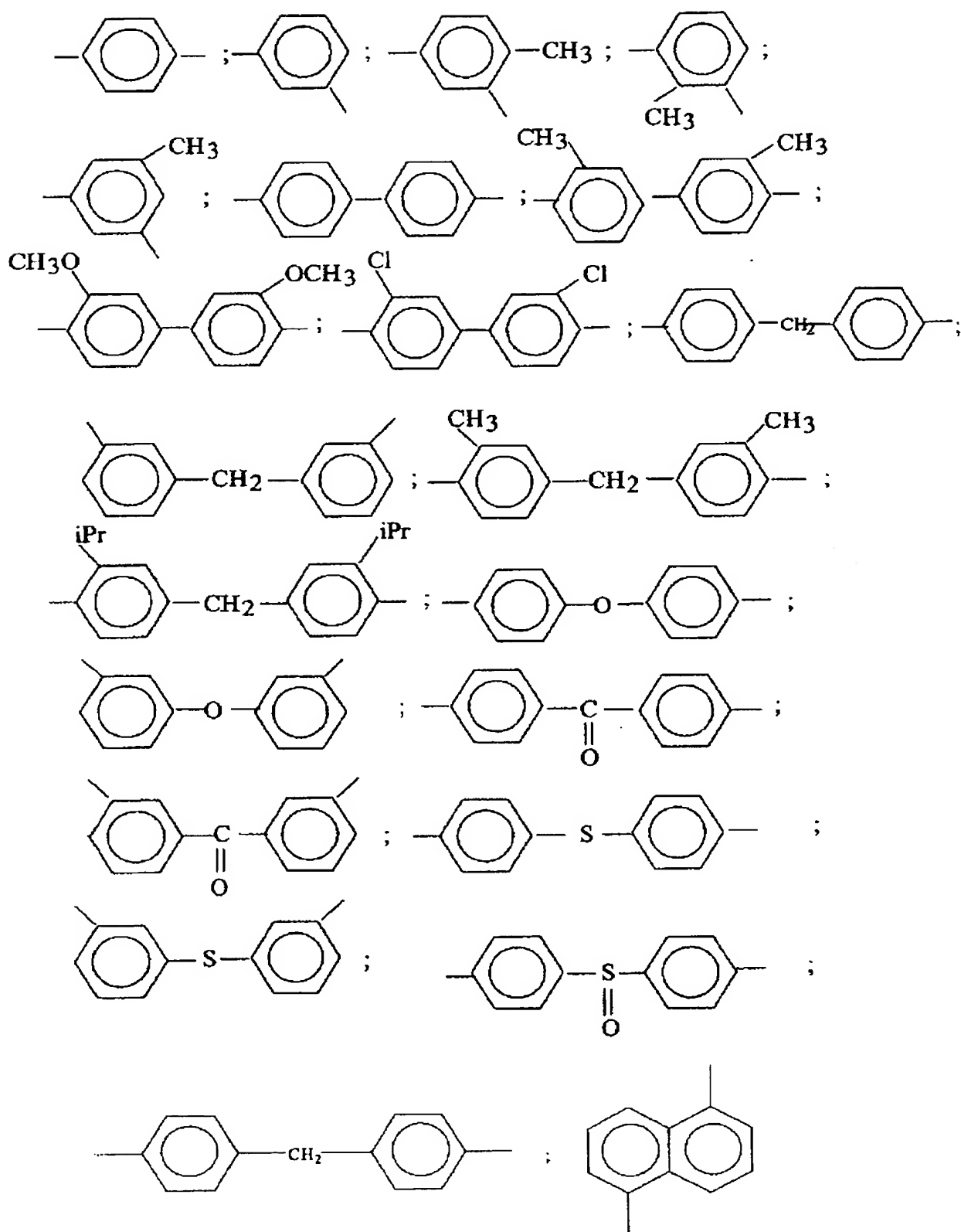
R<sub>1</sub> 基の他の例には上記にて例示した四価基 R<sub>3</sub> に相当する三価の基がある点に注意された 40  
い。

【 0 0 7 6 】

基 R および R<sub>2</sub> の例は以下のとおりである。

【 0 0 7 7 】

【化 9 a】



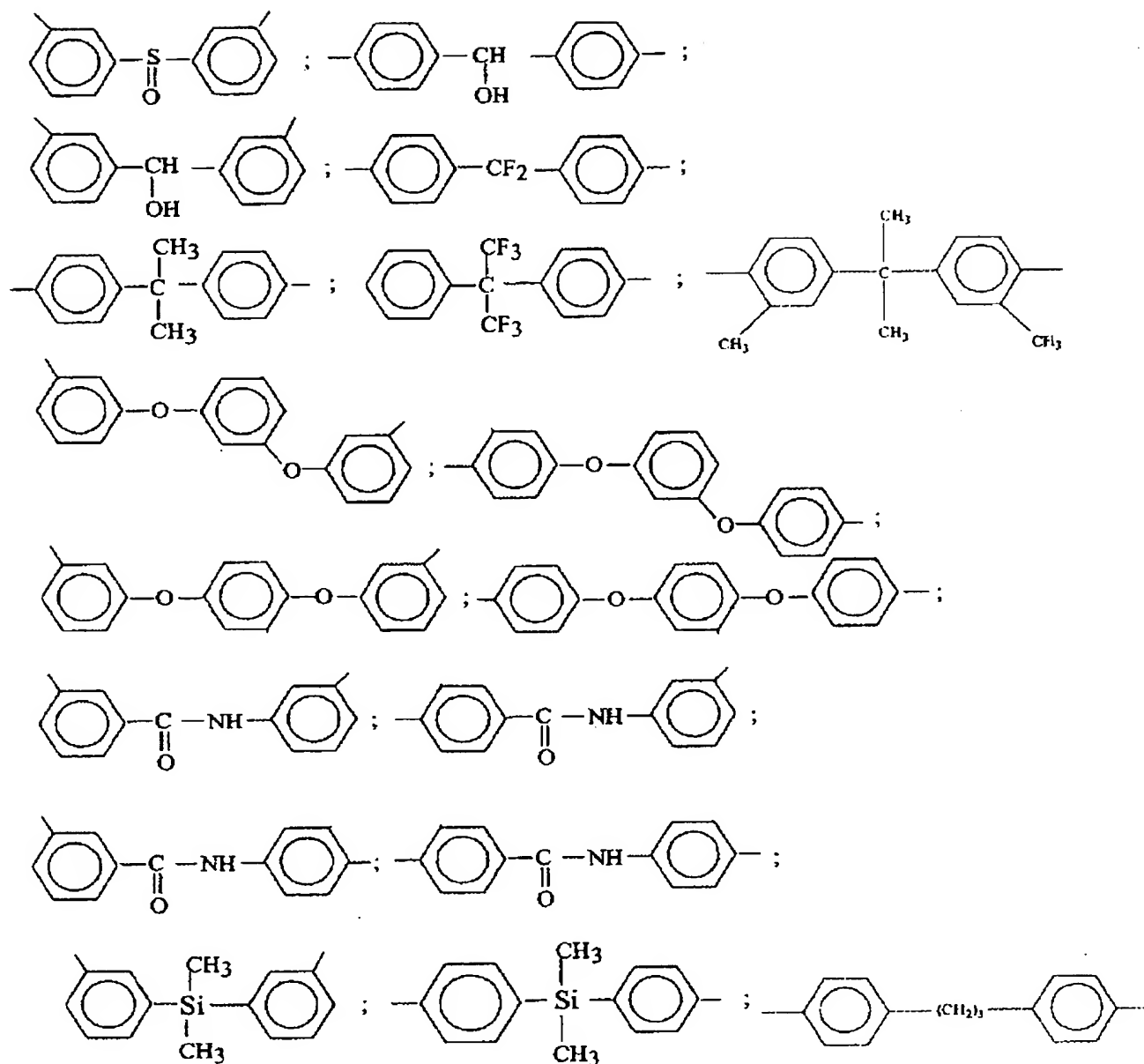
10

20

30

40

## 【化 9 b】



10

20

30

## 【0078】

本発明の組成物にて使用する繊維を形成する芳香族ポリイミド-アミドについては、芳香族ポリイミド-アミドを調製するための当業者間で周知のどのような方法で得るよう

40

## 【0079】

本発明の組成物に用いることができるポリイミド-アミド系または繊維は、たとえば、R. PIGEONおよびP. ALLARD、Chimie Macromoleculaire Appliquee、40/41(1974)、第139～158頁(No. 600)あるいは米国特許第3802841号公報、フランス特許出願第2079785号公報、欧州特許出願公開第0360728号公報、同第0549494号公報に記載されており、これを参考にすることができる。

## 【0080】

本発明の組成物に配合するためにフィラメントを切断して上述した所望の長さの繊維に

50

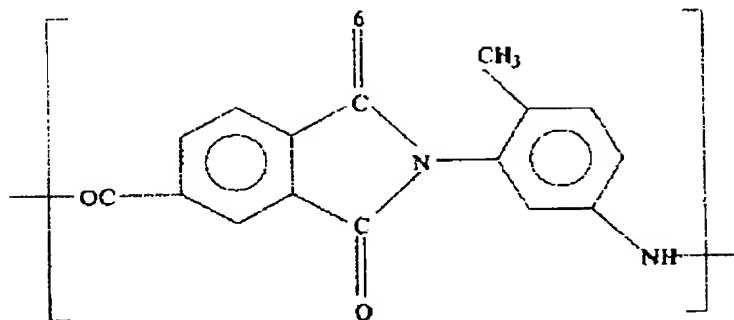
する。

【0081】

上記にてすでに述べたように、好ましい芳香族ポリイミド-アミド繊維としては、ポリイミド-アミドが式：

【0082】

【化10】



10

で表される繰り返し単位を含み、トリレンジイソシアネートとトリメリット酸無水物との縮重合によって得られる KERMEL TECH(登録商標)繊維があげられる。

【0083】

20

本発明による組成物には、組成物の総重量に対して0.01重量%から10重量%の範囲の量で剛性繊維を含有させることができ、0.1重量%から5重量%で含有させると好ましく、0.3重量%から3重量%で含有させるとなお一層よい。

【0084】

本発明による組成物はチキソトロピック可塑性挙動を呈する。

【0085】

チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物という表現は、本願においては以下の特性を有する組成物を意味するものとする。

- 準粘度流動(rheofluidizing)特性を有する、すなわち組成物に印加する剪断を大きくすると組成物の粘度が低下する組成物。

30

- 強い剪断が加わると流動する(特に粘度が低下する)組成物であるが、組成物の構造が破壊されるまでには時間的な遅れがある。特に剪断を加えてから1分間の静止時間経過後における特に組成物の構造破壊後の粘度、粘稠性、弾性が、強い剪断を加える前の組成物の粘度、粘稠性、弾性よりも小さい。

- 十分な静止時間が経過した後でのみ部分的または完全に元の構造に戻る組成物。したがって、組成物の再構造化はすぐには起こらず、時間の経過と共にゆっくりと起こる。特に、組成物に $1000\text{s}^{-1}$ の一定の剪断を1分間加えると、これよりも長いこともあれば短いこともある十分な静止時間が経過した後に部分的または完全に元の粘度が回復する。

【0086】

チキソトロピック組成物の定義は特にP.CousotおよびJ.L.Grossiord著の書籍である「Comprendre la rhéologie De la circulation du sang a la prise du béton」、EDP Science出版、2002年、第16頁および第17頁に記載されている。

40

【0087】

組成物のチキソトロピック可塑性挙動は、後述するチキソトロピック特性評価用のプロトコールに従って評価できるものである。

【0088】

組成物のチキソトロピック可塑性挙動については、粘稠性 $G^*$ 、弾性 $\delta$ 、降伏点 $\tau_c$ によって特徴を示すことができる。これらのパラメータは特にG.CouarrazeおよびJ.L.Grossiord著の書籍である「Initiation a la rhéologie」、第2版、1991年、Edition Lavoisier-Tec 1 Doc.に定義されている。

50

## 【0089】

これらのパラメータは、面の直径が20mmでクリアランスギャップ(組成物が堆積されるステータ面と呼ばれる下側の面とロータ面と呼ばれる上側の面との間の距離)が0.3mmであるフラット/フラットジオメトリーを有するステンレス鋼製ロータを取り付けた、Thermo Rheo社から入手可能な印加応力制御型Haakeレオメータ75を用いて、 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ にて測定を行って求められるものである。この2つの面には、面の壁面上での滑り現象を制限すべく溝が設けられている。

## 【0090】

a) まず、波動 $\omega$ に応じて正弦的に変化する応力 $\tau(t)$ に応じた調和剪断(harmonic shearing)を組成物に印加( $\omega = 2\pi N$ 、 $N$ は印加する剪断の振動数である)し、組成物の構造の破壊が回避される低剪断下での組成物のレオロジー特性(静止状態の組成物のレオロジー特性を評価できるようになると考えられる条件)を振動モードにて測定する。このようにして剪断を加えた組成物に応力 $\tau(t)$ をかけると、印加した応力の関数として粘稠性がわず

10

かしか変化しない微変形に相当する変形 $\gamma(t)$ に従って応答する。

## 【0091】

応力 $\tau(t)$ と変形 $\gamma(t)$ はそれぞれ以下の関係で定義される。

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$$

$\tau_0$ は応力の最大振幅であり、 $\gamma_0$ は変形の最大振幅である。

## 【0092】

これらの測定については振動数1Hz( $N=1\text{Hz}$ )で行う。

20

## 【0093】

よって、粘稠性 $G^*$ (印加応力と測定される変形との比に相当)および弾性 $\delta$ (測定される変形に対する、印加応力の位相変位の角度に相当)の変動が印加応力 $\tau(t)$ の関数として測定される。

## 【0094】

特に初期粘稠性 $G_i^*$ と初期弾性 $\delta_i$ とがわずかしか変化しない応力ゾーン(初期粘稠性および初期弾性の変動が15%未満である微変形ゾーン)について組成物の変形を測定し、初期粘稠性 $G_i^*$ を求める。

b) 次に、 $1000\text{s}^{-1}$ の強い連続剪断 $\cdot \gamma$ を60秒間加えて組成物の構造を破壊する。

c) 組成物の構造を破壊した後、振動数1Hzで正弦的に変化する極めて弱い応力に応じて振動モードで組成物に調和剪断を加えて組成物の構造が元に戻る様子を静止時間の関数として監視する。このときの応力は、印加応力の関数として組成物の変形が組成物の粘稠性にわずかな変化しか見られない微変形となる(粘稠性の変動が15%未満である)ような応力である。

30

## 【0095】

続いて組成物の粘稠性 $G^*$ を静止時間の関数として測定し、さらに、1分間の静止時間経過後( $G_{1'}^*$ )と30分間の静止時間経過後( $G_{30'}^*$ )に粘稠性の値を求める。

## 【0096】

次に、比 $100 \times (G_{1'}^* - G_x^*) / G_x^*$ に相当する $x$ 分後の組成物のチキソトロピーの回復状態を求める。

40

## 【0097】

1分間の静止後のチキソトロピーの回復状態を値 $G_{1'}^*(x-1)$ で求め、30分後のチキソトロピーの回復状態を値 $G_{30'}^*(x-30)$ で求める。

## 【0098】

組成物のチキソトロピック可塑性挙動は特に振動数1Hzにて正弦応力下で測定した場合の初期粘稠性 $G_i^*$ が $1 \times 10^2 \text{Pa}$ から $1 \times 10^5 \text{Pa}$ の範囲になることが特徴であり、 $5 \times 10^2 \text{Pa}$ から $5 \times 10^4 \text{Pa}$ の範囲であると好ましく、 $6 \times 10^2 \text{Pa}$ から $9 \times 10^3 \text{Pa}$ の範囲であるとなお一層よい。

## 【0099】

特に、この組成物は初期弾性 $\delta_i$ が $1^{\circ}$ から $45^{\circ}$ の範囲にあればよく、 $10^{\circ}$ から $35^{\circ}$ の範囲であるとなお一層よい。

50

## 【0100】

特に、この組成物は降伏点  $\tau_c$  が10Paから3500Paの範囲にあり、20Paから1000Paの範囲にあると好ましい。これは、本発明による組成物は自己の重量で流れ出すことがなく、組成物に臨界応力を印加する必要があることを意味する。この臨界応力を超えると組成物の流動が始まる。

## 【0101】

好ましくは、 $1000\text{s}^{-1}$ の連続剪断を1分間にわたって加えた後の組成物でのチキソトロピーの回復が、

(i)1分間の静止時間経過後に20%以下であり、好ましくは0.1%から20%の範囲であり、

(ii)30分間の静止時間経過後に90%以下であり、好ましくは20%から90%の範囲である。

10

## 【0102】

本発明による組成物は、組成物の連続相であってもよい水相を構成する水性媒質を含むものであっても構わない。

## 【0103】

この組成物には、水と、任意にアルコールなどの親水性有機溶媒(水混和性有機溶媒)、特にエタノール、イソプロパノールまたはn-プロパノールなどの2から5個の炭素原子を有するモノアルコール、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ソルビトール、ペンチレングリコールなどの2から8個の炭素原子を有するポリオール、 $C_3 \sim C_4$ のケトン類、 $C_2 \sim C_4$ のアルデヒド類を含み得る。水または水と親水性有機溶媒(単数または複数)との混合物については、組成物の総重量に 20  
対して0.1重量%から90重量%の量で本発明による組成物中に含有させることができ、0.1重量%から60重量%で含有させると好ましい。

## 【0104】

この組成物には、油類、有機溶媒およびこれらの混合物から選択される脂肪物質を含有する油性媒質すなわち液体脂肪相も含み得る。脂肪相は組成物の連続相を形成し得るものであり、特に本発明による組成物については無水とすることができる。

## 【0105】

この液体脂肪相は、特に生理学的に許容し得る、特に鉱物油、動物油、植物油または合成起源の油、炭素質油、炭化水素質油、フッ素油および/またはシリコーン油から選択される特に化粧的に許容し得る油のいずれかが単独で構成されるものであってもよいし、あるいはこれらの混合物として構成されるものであってもよい。

30

## 【0106】

組成物の液体脂肪相全体は組成物の総重量に対して0.1重量%から98重量%をなせばよく、1から80重量%であると好ましい。

## 【0107】

都合のよいことに、この組成物の液体脂肪相には、少なくとも1種の揮発性油または有機溶媒および/または少なくとも1種の不揮発性油を含み得る。

## 【0108】

「揮発性油または有機溶媒」という表現は、本発明に関する限り、室温および大気圧にて皮膚またはケラチン質繊維と接触すると1時間以内に揮発するあらゆる非水性媒質を意味するものとする。本発明の揮発性有機溶媒(単数または複数)および揮発性油は、室温にて液状であって、室温および大気圧にて蒸気圧がゼロではなく0.13Paから40000Pa( $10^{-3}$ から300mmHg)の範囲、特に1.3Paから13000Pa(0.01から100mmHg)の範囲にあり、さらには1.3Paから1300Pa(0.01から10mmHg)の範囲にある有機溶媒および揮発性化粧油である。「不揮発性油」という表現は、室温および大気圧にて少なくとも数時間は皮膚またはケラチン質繊維の表面に残り、特に蒸気圧が $10^{-3}$ mmHg(0.13Pa)未満である油を意味するものとする。

40

## 【0109】

これらの油としては、炭化水素油、シリコーン油、フッ素油またはこれらの混合物をあげることができる。

## 【0110】

50

「炭化水素油」という表現は、主に水素原子と炭素原子とを含有し、任意に酸素、窒素、硫黄およびリン原子を含有する油を意味するものとする。揮発性炭化水素油は、8から16個の炭素原子を有する炭化水素油、特に、イソドデカン(2,2,4,4,6-ペンタメチルヘプタン)、イソデカン、イソヘキサデカンといった石油起源の $C_8 \sim C_{16}$ イソアルカン(イソパラフィンとも呼ばれる)など $C_8 \sim C_{16}$ の分枝アルカン、さらにはたとえば商品名 Isopars' または Permetyls として販売されている油、 $C_8 \sim C_{16}$ の分枝エステル、イソヘキシルネオペンタノエートおよびこれらの混合物から選択し得るものである。また、石油製品などの他の揮発性炭化水素油、特にシェル社からシェルソルトという名前で販売されているものを利用することもできる。好ましくは、8から16個の炭素原子を有する揮発性炭化水素油およびこれらの混合物から揮発性溶媒を選択する。

10

## 【0111】

揮発性油としては、たとえば、特に粘度が $\leq 6$ センチストーク( $6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ )であって、特に2から10個のシリコン原子を有する、揮発性の直鎖状シリコン油または環状シリコン油などの揮発性シリコンを使用してもよく、これらのシリコンは、1から22個の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基を含むものであってもよい。本発明において使用できる揮発性シリコン油としては、特に、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、ヘプタメチルヘキシルトリシロキサン、ヘプタメチルオクチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサンおよびこれらの混合物をあげることができる。

20

## 【0112】

ノナフルオロメトキシブタンまたはパーフルオロメチルシクロペンタンなどの揮発性のフッ素系溶媒を利用してもよい。

## 【0113】

本発明による組成物には、組成物の総重量に対して0.1重量%から98重量%の範囲の量で揮発性油を含有させることができ、1重量%から65重量%で含有させると好ましい。

## 【0114】

また、この組成物には、特に不揮発性炭化水素油および/またはシリコン油および/またはフッ素油から選択される不揮発性油を少なくとも1種含み得る。

## 【0115】

30

不揮発性炭化水素油としては、特に、

- 脂肪酸およびグリセロールのエステルからなり、脂肪酸の鎖長が $C_4$ から $C_{24}$ の範囲で可変であるトリグリセリドなどの植物性の炭化水素油であって、後者の場合は直鎖状または分枝状、飽和または不飽和が可能であり、これらの油は特に小麦胚芽油、ヒマワリ油、グレープシード油、ゴマ油、トウモロコシ油、アプリコット油、ヒマシ油、シアバター油、アボカド油、オリーブ油、ダイズ油、スイートアーモンド油、パーム油、ナタネ油、綿実油、ヘーゼルナッツ油、マカデミア油、ホホバ油、アルファルファ油、ポピーシード油、パンプキンシード油、ゴマ油、ヒョウタン油、ナタネ油、ブラックカラントシード油、月見草油、アワ(millet)油、オオムギ油、キノア油、ライムギ油、サフラワー油、ククイナッツ油、パッションフラワー油、ローズマスカット油、あるいは、Searineries Dubois社から販売されているものまたは Miglyol 810、812 および 818 という名前でディナミートノーベル社から販売されているものなどのカプリル酸/カプリン酸のトリグリセリド、

40

10から40個の炭素原子を有する合成エーテル、

- ワセリン、ポリデセン、parleamなどの水添ポリイソブテン、スクアランおよびこれらの混合物などの鉱物または合成起源の直鎖状または分枝状の炭化水素、

- たとえば Purcellin オイル(ケトステアリルオクタノエート)、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、 $C_{12}$ から $C_{15}$ の安息香酸アルコール(alcohol benzoate)、ラウリン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、イソステアレートイソステアレート(isostearate isostearate)、プロピレングリコールジオクタノエートといったアルコールまたはポリアルコールのオ

50

クタノエート、デカノエートまたはリシノレエートなど、式 $R_1COOR_2$ で表される油などの合成エステル(式中、 $R_1$ は1から40個の炭素原子を含む直鎖状脂肪酸または分枝状脂肪酸の残基を示し、 $R_2$ は炭化水素鎖、特に1から40個の炭素原子を含む分枝状炭化水素鎖を示すが、 $R_5+R_6$ は $\geq 10$ であることを条件とする)、乳酸イソステアリル、リンゴ酸ジイソステアリルなどのヒドロキシ化エステル、ペンタエリスリトールのエステル、

- オクチルドデカノール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-ブチルオクタノール、2-ウンデシルペンタデカノールなど、12から26個の炭素原子を有する分枝状炭素鎖および/または不飽和炭素鎖を含む、室温にて液状である脂肪アルコール、

- オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの高級脂肪酸、

- これらの混合物

をあげることができる。

10

#### 【0116】

本発明による組成物で使用可能な不揮発性シリコーン油としては、不揮発性ポリジメチルシロキサン(PDMS)、アルキル基またはアルコキシ基を含むポリジメチルシロキサン、ペンダントおよび/またはシリコーン鎖端に各々2から24個の炭素原子を有する基、フェニルトリメチコン、フェニルジメチコン、フェニルトリメチルシロキシジフェニルシロキサン、ジフェニルジメチコン、ジフェニルメチルジフェニルトリシロキサン、(2-フェニルエチル)トリメチルシロキシシリケートなどのフェニル化シリコーンをあげることができる。

20

#### 【0117】

本発明に使用可能なフッ素油は特に、フルオロシリコーン油、含フッ素ポリエーテル、欧州特許出願公開第847752号公報に記載されているような含フッ素シリコーンである。

#### 【0118】

不揮発性油については、0.1重量%から80重量%の範囲の量で本発明による組成物中に含有させることができ、組成物の総重量に対して0.1重量%から50重量%で含有させると好ましく、0.1重量%から20重量%で含有させるとなお一層よい。

#### 【0119】

本発明による組成物には、この組成物にチキソトロピック可塑性挙動を持たせられるだけの十分な量でチキソトロピック増粘剤を含み得る。

30

#### 【0120】

チキソトロピック増粘剤については、組成物の総重量に対して0.5重量%から15重量%の範囲の含有量で含有させることができ、1重量%から15重量%の範囲で含有させると好ましく、2重量%から10重量%の範囲で含有させる形が優先され、2重量%から8重量%の範囲で含有させる形が一層優先される。

#### 【0121】

増粘剤の選択は組成物用の媒体に応じて行う。水性媒質を含む組成物の場合であれば、水性媒質向けのシックナーを使用する。油性媒質を含む組成物の場合であれば、油性媒質向けのシックナーを使用する。組成物がエマルジョンの形態であれば、このエマルジョンの外相にチキソトロピック増粘剤を含有させると好ましい。

40

#### 【0122】

水性媒質向けの増粘剤は、親水性粘土、カラギーナンガム、親水性発熱性シリカから選択すればよい。

#### 【0123】

親水性粘土という表現は、水中にて膨潤できる粘土を意味するものとする。この粘土は水中にて膨潤し、水和後にコロイド分散系が形成される。

#### 【0124】

粘土それ自体は周知の生成物であって、たとえば「Mineralogie des argiles, S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, 2nd edition 1982, Masson」という書籍に記載されているため、同書の教示内容を本願明細書に援用する。

50



## 【0125】

粘土は、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウムおよびリチウムの各カチオンおよびこれらの混合物から選択できるカチオンを含有するケイ酸塩である。

## 【0126】

このような生成物の一例として、モンモリロナイト、ヘクトライト、ベントナイト、バイデライト、サポナイトなどのスメクタイトファミリの粘土ならびにパーミキュライト、ステベンス石、緑泥石の各ファミリの粘土をあげることができる。

## 【0127】

これらの粘土は天然起源のものであっても合成起源のものであってもよい。好ましくは、睫毛や皮膚などのケラチン物質に対して化粧的に適合し、かつ許容可能な粘土を使用する。

## 【0128】

親水性粘土としては、サポナイト、ヘクトライト、モンモリロナイト、ベントナイト、バイデライトなどのスメクタイト類をあげることができる。

## 【0129】

また、親水性粘土として、ラポナイトXLG、ラポナイトRD、ラポナイトRDSという名前でラポート社から販売されている製品(これらの製品はケイ酸ナトリウムおよびケイ酸マグネシウムであり、特にケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸マグネシウムである)などの合成ヘクトライト(ラポナイトとも呼ばれる)、Bentone HCという名前でレオックス社から販売されている製品などのベントナイト、ビーガムウルトラ、ビーガムHS、ビーガムDGTという名前でヴァンダービルトカンパニーから販売されている製品などの、特に水和したケイ酸マグネシウムおよびケイ酸アルミニウム、あるいはケイ酸カルシウム、特にMicrocel Cという名前で企業によって販売されている合形成態のものをあげることができる。

## 【0130】

親水性発熱性シリカについては、ケイ素の揮発性化合物を酸水素火炎中にて高温加水分解し、微粉末シリカを生成して得ることができる。親水性シリカの表面には多数のシラノール基が存在する。このような親水性シリカとしては、たとえば、「AEROSIL 130(登録商標)」、「AEROSIL 200(登録商標)」、「AEROSIL 255(登録商標)」、「AEROSIL 300(登録商標)」、「AEROSIL 380(登録商標)」という名前でそれぞれデグサ社が販売しているものや、「CAB-O-SIL HS-5(登録商標)」、「CAB-O-SIL EH-5(登録商標)」、「CAB-O-SIL LM-130(登録商標)」、「CAB-O-SIL MS-55(登録商標)」、「CAB-O-SIL M-5(登録商標)」という名前でそれぞれキャボット社が販売しているものなどがある。

## 【0131】

この親水性発熱性シリカは粒度をナノメートル台からマイクロメートル台にし得るものであると好ましく、たとえば約5から200nmの範囲である。

## 【0132】

油性媒質向けのチキソトロピック増粘剤は、親有機性粘土、疎水性発熱性シリカ、エラストマー性オルガノポリシロキサンから選択すればよい。

## 【0133】

親有機性粘土は、粘土を油性媒質中で膨潤できるようにする化学物質で改質して得られる粘土である。

## 【0134】

この粘土は、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、アタパルジャイト、セピオライト、これらの混合物から選択すればよい。粘土がベントナイトまたはヘクトライトであると好ましい。

## 【0135】

これらの粘土は、第4級アミン、第3級アミン、酢酸アミン、イミダゾリン、アミンソープ、脂肪酸硫酸、アルキルアリアルスルホネート、アミノオキシド、これらの混合物から

選択される化学物質で改質し得るものである。

【0136】

親有機性粘土としては、Bentone 3、Bentone 38 Bentone 38Vという名前でそれぞれレオックス社から販売されているもの、チクソゲルVPでUnited catalyst社から販売されているもの、クレイトン34、クレイトン40、クレイトンXLでそれぞれサザンクレイ社から販売されているものなどのクオタニウム18ペントナイト、Bentone 27という名前でレオックス社から販売されているもの、チクソゲルLGでUnited catalyst社から販売されているもの、クレイトンAF、クレイトンAPAでそれぞれサザンクレイ社から販売されているものなどのステアラルコニウムペントナイト、クレイトンHT、クレイトンPSという名前でそれぞれサザンクレイ社から販売されているものなどのクオタニウム-18/ベンザルコニウムペントナイトをあげることができる。

10

【0137】

シラノール基の数を減らす化学反応を利用すれば、前記シリカの表面を化学的に改質することが可能である。特にシラノール基を疎水基で置換することもでき、このような置換を行うと疎水性シリカが得られる。

【0138】

疎水基としては以下のものがあり得る。

特にヘキサメチルジシラザンの存在下にて発熱性シリカを処理することで得られるトリメチルシロキシル基。このようにして処理したシリカは、CTFA(第6版、1995)によれば「シリル化シリカ」と呼ばれている。これらのシリカには、たとえば「AEROSIL R812(登録商標)」という照会名でデグサ社が販売しているものや、「CAB 0-SIL TS-530(登録商標)」でキャボット社が販売しているものがある。

20

特にポリジメチルシロキサンまたはジメチルジクロロシランの存在下にて発熱性シリカを処理することで得られるジメチルシリルオキシルまたはポリジメチルシロキサン基。このようにして処理したシリカは、CTFA(第6版、1995)によれば「ジメチルシリル化シリカ」と呼ばれている。これらのシリカには、たとえば、「AEROSIL R972(登録商標)」、「AEROSIL R974(登録商標)」という照会名でそれぞれデグサ社が販売しているものや、「CAB-0-SIL TS-610(登録商標)」、「CAB-0-SIL TS-720(登録商標)」でキャボット社が販売しているものがある。

【0139】

30

この疎水性発熱性シリカは粒度をナノメートル台からマイクロメートル台にし得るものであると好ましく、たとえば約5から200nmの範囲である。

【0140】

エラストマー性オルガノポリシロキサンについては通常は部分架橋型または完全架橋型であり、三次元構造を持つものであってもよい。脂肪相としては、少量の脂肪相の存在下にて使用する場合の見た目がスポンジ状になる生成物から、脂肪相の量が多くなった場合の均質なゲルまであげられるが、これらは使われる脂肪相の量に応じてさまざまである。

【0141】

エラストマー性オルガノポリシロキサンと脂肪相との混合物の場合、通常は少なくとも1種の炭化水素油および/または1種のシリコン油中に含まれるエラストマー性オルガノポリシロキサンと脂肪相との混合物からなるゲルの状態で存在する。これについては、特に欧州特許出願公開第0295886号に記載の架橋ポリマーから選択することが可能である。

40

【0142】

この出願によれば、少なくとも

(a)1分子中に少なくとも2個の低級アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン1種と、

(b)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン1種と、

(c)白金系触媒と

の付加重合架橋反応によって、エラストマー性オルガノポリシロキサンが得られる。

50

## 【0143】

低級アルケニル基は特に、ビニル基、アリル基およびプロペニル基である。

## 【0144】

白金触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸と白金をしかるべく担体に保持した錯化合物などがある。

## 【0145】

また、エラストマー性オルガノポリシロキサンと脂肪相との混合物としては、米国特許第5266321号に記載されているものなどを選択してもよい。

## 【0146】

上記の特許によれば、これらは特に、

i)  $R_2SiO$ 単位および  $RSiO_{1.5}$ 単位と、任意に  $R_3SiO_{0.5}$ 単位および/または  $SiO_2$ 単位とを含み、上記の単位中ラジカルRが各々独立に、水素、メチル、エチルまたはプロピルなどのアルキル、フェニルまたはトリルなどのアリール、ビニルなどの脂肪族不飽和基であり、 $R_2SiO$ 単位と  $RSiO_{1.5}$ 単位との重量比が1/1から30/1まで可変である、ポリオルガノポリシロキサンと、

ii) (1)オルガノハイドロジェンポリシロキサンと(2)脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンとを付加重合させて得られ、(1)および(2)のそれぞれにおける水素または脂肪族不飽和基の量がオルガノポリシロキサンが非環状である場合は1から20mol%、オルガノポリシロキサンが環状である場合は1から50mol%である、シリコーン油に不溶であるが膨潤するポリオルガノポリシロキサン

から選択される。

## 【0147】

本発明による組成物はさらに上述したチキソトロピック増粘剤とは異なる増粘剤を別に含むものであってもよい。

## 【0148】

本発明による組成物に水性媒質が含まれる場合であれば、組成物には当然ながら水性媒質向けの増粘剤を別に含み得る。この増粘剤自体には組成物にチキソトロピックな塑性を持たせる機能はない(非チキソトロピックシクナー)が、これを用いると特に一様な流動を得る目的で組成物の粘度を調節できるようになる。

## 【0149】

組成物に水性媒質が含まれる場合、別に用いる増粘剤については親水性増粘剤(水性媒質用の非チキソトロピック増粘剤)から選択する。

## 【0150】

本発明に従って用いることが可能な付加的親水性増粘剤としては以下のものをあげることができる。

- ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどの水溶性のセルロース系シクナー。このようなシクナーとしては、「セロサイズQP 4400 H」という名前でAmercol社から販売されているガムをあげることができる。

- グアーガム、特にVIDOGUM GH 175という名前でユニペクチン社から、あるいはジャガーCという名前でマイハル社から販売されているもの。

- 「ジャガーC-13-S」という名前でマイハル社から販売されている四級化グアーガム。

-  $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基を含む非イオン性グアーガム。一例として、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基をあげることができる。このようなグアーガムは、特にジャガーHP8、ジャガーHP60、ジャガーHP120、ジャガーHP105の商品名でマイハル社から、GALACTASOL 40H4FD2の名前でアクアロン社から販売されている。

- キサンタンガム、カロブガム、スクレログルカンガム、ジェランガム、ラムザンガム、カラヤガム。

10

20

30

40

50

- アルギン酸塩、マルトデキストリン、スターチおよびその誘導体、ヒアルロン酸およびその塩。

- 「Hispagel」または「Lubragel」の名前でHispano Quimica社またはGuardian社から販売されているポリグリセリル(メタ)アクリレートポリマー。

- ポリビニルピロリドン。

- ポリビニルアルコール。

「PAS 5161」または「Bozepol C」という名前でヘキスト社から、「Sepigel 305」という名前でSeppic社から、Allied Colloid社から販売されているものなどのアクリルアミドの架橋ポリマーおよびコポリマー。

- 「Salcare SC95」という名前でAllied Colloid社から販売されているメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋ホモポリマー。 10

- 会合性ポリマー、特に会合性ポリウレタン。

#### 【0151】

付加的親水性増粘剤が会合性ポリウレタンであると好ましい。

#### 【0152】

会合性ポリウレタンとは、多くの場合ポリオキシエチレン化された性質を持つ親水性配列と、脂肪族鎖単独および/または脂環式および/または芳香族鎖であってもよい疎水性配列の両方を鎖の中に含む非イオン性ブロックコポリマーである。

#### 【0153】

特に、これらのポリマーは、親水性配列によって分離された、 $C_6$ から $C_{30}$ の炭素原子を有する少なくとも2つの親油性炭化水素鎖を含有し、この炭化水素鎖は親水性配列の末端鎖の場合とペンダント鎖の場合があり得る。特に、1つ以上のペンダント鎖を考えることもできる。さらに、このポリマーは、親水性配列の一端または両端に炭化水素鎖を含有するものであってもよい。 20

#### 【0154】

これらのポリマーは、トリブロックまたはマルチブロック形態のブロックポリマーであってもよい。したがって、鎖の両端にそれぞれ疎水性配列を含むものであってもよい(たとえば、中心に親水性配列を有するトリブロックコポリマー)し、鎖内と両端の両方に分散していてもよい(マルチブロックコポリマーなど)。また、これらのポリマーは、グラフトポリマーまたは星形ポリマーであってもよい。 30

#### 【0155】

好ましくは、これらのポリマーは、親水性配列が50から1000個のオキシエチル化基を含むポリオキシエチレン化鎖であるトリブロックコポリマーである。通常、会合性ポリウレタンは親水性配列間にウレタン結合を持ち、これが名前の由来になっている。

#### 【0156】

本発明において用いることが可能な会合性ポリマーの一例として、ヒュルス社から販売されている(Serad FX1100という名前であって、ウレタン官能基を持ち、重量平均分子量が1300の分子)ポリマー $C_{16}-EO_{120}-C_{16}$ (EOはオキシエチレン化単位である)をあげることができる。会合性ポリマーとしては、レオックス社から販売されている、尿素官能基を含むRheolate 205、あるいはRheolate 208または204を用いることも可能である。これらの会 40  
合性ポリウレタンは純粋な形態で販売されている。

#### 【0157】

$C_{20}$ アルキル鎖とウレタン結合とを含み、水中に乾燥成分20%を含む形でロームアンドハースから販売されているDW 1206Bという製品を利用してもよい。

#### 【0158】

これらのポリマーを特に水または水性アルコール媒体に加えて得られる溶液または懸濁液を用いることも可能である。このようなポリマーの一例として、ヒュルス社から販売されているSerad FX1010、Serad FX1035、Serad 1070、レオックス社から販売されているRheolate 255、Rheolate 278、Rheolate 244をあげることができる。また、DW 1206FおよびDW 1206Jという製品ならびに、ロームアンドハースから入手可能なAcrysol RM 184または 50

Acrysol 44、あるいはボルヒャース社から入手可能なBorchigel LW 44を用いることも可能である。

【0159】

本発明において使用可能なポリマーは特に、G.Fonnum、J.BakkeおよびFk.Hansen-Colloid Polym.Sci 271、380.389(1993)という文献に記載されているものである。

【0160】

組成物に油性媒質が含まれる場合、別に用いる増粘剤については親油性増粘剤(油性媒質用の非チキソトロピック増粘剤)から選択する。

【0161】

本発明に従って用いることが可能な付加的親油性増粘剤としては以下のものをあげることができる。 10

- 欧州特許出願公開第708114号に記載されているものなどのアルキル化グアーガム( $C_4 \sim C_6$ アルキル基を含む)。

- Kratonという名前で販売されているポリマーなど、少なくとも1種のモノマーとエチレン性基とを重合または共重合させて得られるトリブロックまたは星形ポリマーなどの油ゲル化ポリマー。

- 米国特許第5783657号に記載されているものなどの、12から22個の炭素原子を有するアルキル基を含むポリアミド樹脂。

【0162】

付加的増粘剤については組成物の総重量に対して0.1重量%から5重量%の範囲の量で含有させることができ、0.1重量%から3重量%の範囲で含有させると好ましい。 20

【0163】

本発明による組成物は、少なくとも1種の造膜性ポリマーおよび/またはワックスから選択される化合物を含む。

【0164】

造膜性ポリマーは、粒子の形態で組成物の水相に可溶化または分散させたポリマーであってもよいし、粒子の形態で液体脂肪相に可溶化または分散させたポリマーであってもよい。この組成物が上記ポリマーの混合物を含むものであってもよい。

【0165】

本発明による組成物に造膜性ポリマーを含有させる場合、組成物の総重量に対して乾燥成分含有量で0.1重量%から60重量%の範囲とすることができ、0.5重量%から40重量%であると好ましく、1重量%から30重量%であるとなお一層よい。 30

【0166】

本件特許出願において、「造膜性ポリマー」という表現は、それ自体または造膜助剤の存在下にて、支持材の表面、特にケラチン物質の表面に連続かつ密着した被膜を形成できるポリマーを意味するものとする。

【0167】

疎水性の被膜を形成できる造膜性ポリマー、すなわち、25℃の水に対する被膜の溶解性が1重量%未満であるポリマーを使用すると好ましい。

【0168】

本発明の組成物において使用可能な造膜性ポリマーとしては、遊離基型または縮重合型の合成ポリマー、天然起源のポリマー、これらの混合物をあげることができる。 40

【0169】

遊離基型の造膜性ポリマーという表現は、特にエチレン性不飽和な複数のモノマーであって、それぞれ(縮重合との対比で)ホモ重合が可能なモノマーを重合させて得られるポリマーを意味するものとする。

【0170】

遊離基型の造膜性ポリマーについては、特にビニルポリマーまたはコポリマー、特にアクリルポリマーとすることができ。

【0171】

造膜性ビニルポリマーは、酸モノマーの少なくとも1個の酸基および/またはエステルおよび/またはこれらの酸モノマーのアミドを有するエチレン性不飽和モノマーを重合させて得られるものである。

【0172】

酸基を含むモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸またはイタコン酸などの $\alpha, \beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸を用いることができる。(メタ)アクリル酸およびイタコン酸を用いると好ましく、(メタ)アクリル酸が一層好ましい。

【0173】

酸モノマーのエステルについては、(メタ)アクリル酸のエステル((メタ)アクリレートとも呼ばれる)、特にアルキル(メタ)アクリレート、特に $C_1 \sim C_{30}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、特に $C_6 \sim C_{10}$ のアリール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、特に $C_2 \sim C_6$ のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートから選択すると好都合である。

10

【0174】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートをあげることができる。

【0175】

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートをあげることができる。

20

【0176】

アリール(メタ)アクリレートとしては、ベンジルアクリレートおよびフェニルアクリレートをあげることができる。

【0177】

特に好ましい(メタ)アクリル酸のエステルはアルキル(メタ)アクリレートである。

【0178】

本発明によれば、エステルのアルキル基はフッ素化または過フッ素化すなわち、アルキル基の水素原子のうちのいくつかまたはすべてがフッ素原子で置換されたものであってもよい。

30

【0179】

酸モノマーのアミドとしては、たとえば(メタ)アクリルアミド、特にN-アルキル(メタ)アクリルアミド、特に $C_2 \sim C_{12}$ のアルキルのものをあげることができる。N-アルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N-エチルアクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミド、N-*t*-オクチルアクリルアミド、N-ウンデシルアクリルアミドをあげることができる。

【0180】

また、造膜性ビニルポリマーについては、ビニルエステルおよびスチレンモノマーから選択されるモノマーをホモ重合または共重合させても得られる。特に、これらのモノマーを、上述したものなどの酸モノマーおよび/またはそのエステルおよび/またはそのアミドと重合させることができる。

40

【0181】

ビニルエステルの一例として、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニルおよび*t*-ブチル安息香酸ビニルをあげることができる。

【0182】

スチレンモノマーとしては、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンをあげることができる。

【0183】

アクリルモノマーおよびビニルモノマーのカテゴリに入るもの(シリコーン鎖で改質したモノマーを含む)であれば、当業者間で周知のどのようなモノマーを使用することも可能である。

50

## 【0184】

造膜性縮重合物としては、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリアミド、エポキシエステル樹脂、ポリ尿素をあげることができる。

## 【0185】

ポリウレタンについては、アニオン性、カチオン性、非イオン性または両性のポリウレタン、ポリウレタン-アクリル、ポリウレタン-ポリビニルピロリドン、ポリエステル-ポリウレタン、ポリエーテル ポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素 ポリウレタンおよびこれらの混合物から選択すればよい。

## 【0186】

ポリエステルについては、ジカルボン酸とポリオール、特にジオールとを縮重合させることで、周知の方法で得ることができる。 10

## 【0187】

ジカルボン酸は、脂肪族、脂環式または芳香族のいずれであってもよい。このような酸の一例として、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸をあげることができる。これらのジカルボン酸モノマーは、単独で使用してもよいし、少なくとも2種類のジカルボン酸モノマーと併用してもよい。これらのモノマーのうち、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸を選択すると好ましい。 20

## 【0188】

ジオールは、脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたは芳香族ジオールから選択できるものである。ここでは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、4-ブタンジオールから選択されるジオールを用いると好ましい。他のポリオールとして、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパンを用いることもできる。

## 【0189】

ポリエステルアミドについては、二酸とジアミンまたはアミノアルコールとを縮重合させることで、ポリエステルの場合と同様の方法で得ることができる。ジアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタ-またはパラ-フェニレンジアミンを用いることができる。アミノアルコールとしてはモノエタノールアミンを用いることができる。 30

## 【0190】

ポリエステルはさらに、少なくとも1つの $-SO_3M$ 基を有するモノマーを少なくとも1種含む。この場合のMは、水素原子、アンモニウムイオン $NH_4^+$ あるいは、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ または $Fe^{3+}$ イオンなどの金属イオンを示す。特にこのような $-SO_3M$ 基を含む二官能性芳香族モノマーを用いることも可能である。

## 【0191】

上述したような $-SO_3M$ 基をさらに有する二官能性芳香族モノマーの芳香環は、たとえば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ジフェニル環、オキシジフェニル環、スルホニルジフェニル環、メチレンジフェニル環から選択し得るものである。また、 $-SO_3M$ 基をさらに含む二官能性芳香族モノマーの一例として、スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸をあげることができる。 40

## 【0192】

イソフタレート/スルホイソフタレートを主成分とするコポリマー、具体的にはジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、スルホイソフタル酸を縮合して得られるコポリマーを使用するのが好ましい。このようなポリマーは、たとえば、 50

商品名イーストマンAQ(登録商標)でイーストマンケミカルプロダクツ社から販売されている。

#### 【0193】

天然起源で任意に改質を施したポリマーは、セラック樹脂、サンダラックゴム、ダンマル、エレミ、コーパル、セルロース系ポリマーおよびこれらの混合物から選択し得るものである。

#### 【0194】

本発明による組成物の第1の実施形態によれば、造膜性ポリマーを水性分散液中に粒子の形態で存在させることができる。このような形は通常はラテックスまたはシェードラテックスとして知られている。こうした分散系を調製するための手法は当業者間で周知である。

#### 【0195】

造膜性ポリマーの水性分散液として、ネオクリルX-90(登録商標)、ネオクリルA-1070(登録商標)、ネオクリルA-1090(登録商標)、ネオクリルBT-62(登録商標)、ネオクリルA-1079(登録商標)、ネオクリルA-523(登録商標)という名前でアビシアネオレジンズ社から、DOW LATEX 432(登録商標)という名前でダウケミカル社から、DAITOSOL 5000 AD(登録商標)という名前で大東化成工業株式会社から販売されているアクリル分散系、あるいは、ネオレッツR-981(登録商標)、ネオレッツR-974(登録商標)という名前でアビシアネオレジンズ社から、AVALURE UR-405(登録商標)、AVALURE UR-410(登録商標)AVALURE UR-425(登録商標)、AVALURE UR-450(登録商標)、SANCURE 875(登録商標)、SANCURE 861(登録商標)、SANCURE 878(登録商標)、SANCURE 2060(登録商標)の名前でグッドリッチ社から、IMPRANIL 85(登録商標)の名前でバイエル社から、AQUAMER H-1511(登録商標)という名前でHYDROMER社から販売されているポリウレタンの水性分散液を用いることができる。

#### 【0196】

造膜性ポリマーの水性分散液として、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエステル、ポリエステルアミドおよび/またはアルキドからなる群から選択される少なくとも1種のポリマーの既存粒子の内側および/または部分的に表面において1種以上の遊離基モノマーを遊離基重合させることで得られるポリマーの分散系を利用してもよい。これらのポリマーは通常、ハイブリッドポリマーと呼ばれる。

#### 【0197】

本発明による組成物の第2の変形実施形態によれば、造膜性ポリマーを水溶性のポリマーとすることができるため、このポリマーは組成物の水相中に可溶化した形態で含まれることになる。水溶性の造膜性ポリマーの例としては以下のものをあげることができる。

・小麦タンパク質やダイズタンパク質などの植物性タンパク質、ケラチン加水分解物およびスルホン酸ケラチン(sulphonic keratin)といったケラチンなどの動物性タンパク質などのタンパク質。

・キチンまたはキトサンのアニオン性、カチオン性、両性または非イオン性のポリマー。

・ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースの四級化誘導体などのセルロースポリマー。

・ポリアクリレートまたはポリメタクリレートなどのアクリルポリマーまたはコポリマー。

・ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸とのコポリマー、酢酸ビニルとクロトン酸とのコポリマー、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー、ビニルピロリドンとカプロラクタムとのコポリマー、ポリビニルアルコールなどのビニルポリマー。

・アラビアゴム、グアーガム、キサンタン誘導体、カラヤガム、

・アルギン酸塩およびカラギーナン、

・グリコアミノグリカン(glycoaminoglycan)、ヒアルロン酸およびその誘導体、

10

20

30

40

50



- ・セラック樹脂、サンダラックゴム、ダンマル、エレミ、コパール、
- ・デオキシリボ核酸、
- ・ヒアルロン酸、硫酸コンドロイチンなどのムコ多糖およびこれらの混合物

などの天然起源で任意に改質を施したポリマー。

**【0198】**

本発明による組成物のもうひとつの変形実施形態によれば、上述したものなどの油または有機溶媒を含む液体脂肪相に造膜性ポリマーを含有させることができる。「液体脂肪相」という表現は、本発明の文脈においては、室温(25℃)および大気圧(760mmHgすなわち $10^5$ Pa)にて液状であり、通常は互いに相溶である油とも呼ばれる室温にて液状の1以上の脂肪物質で構成された脂肪相を意味するものとする。

10

**【0199】**

好ましくは、液体脂肪相は任意に不揮発性油との混合物の形態で揮発性油を含む。この油については上記にて列挙した油から選択することが可能である。

**【0200】**

本発明による組成物の第3の実施形態によれば、造膜性ポリマーを液体脂肪相中に分散した表面安定化粒子の形態で存在させることができる。

**【0201】**

表面安定化ポリマー粒子の分散系については、欧州特許出願公開第749747号公報に記載されているようにして製造すればよい。

**【0202】**

ポリマー粒子の表面安定化には、ブロックポリマー、グラフトポリマーおよび/またはランダムポリマーなどの安定剤を単独または混合物の形態で使用すればよい。

20

**【0203】**

安定化剤の存在下にて造膜性ポリマーを液体脂肪相に分散させた分散系は特に、欧州特許出願公開第749746号、同第923928号、同第930060号に記載されており、その内容を本願明細書に援用する。

**【0204】**

水相または液体脂肪相のいずれかに分散させたポリマー粒子は粒度が5nmから600nmの範囲であればよく、20nmから300nmであると好ましい。

**【0205】**

本発明による組成物の第4の実施形態によれば、造膜性ポリマーを液体脂肪相に可溶化することができる。この場合、造膜性ポリマーは脂溶性ポリマーと呼ばれることになる。

30

**【0206】**

脂溶性ポリマーの一例として、ビニルエステル(ビニル基がエステル基の酸素原子に直接連結され、ビニルエステルが、エステル基のカルボニルに連結された、1から19個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の飽和炭化水素ラジカルを含む)と、ビニルエステル(上記のビニルエステルとは異なる)、 $\alpha$ -オレフィン(8から28個の炭素原子を有する)、アルキルビニルエーテル(アルキル基が2から18個の炭素原子を有する)またはアリルまたはメタリルエステル(エステル基のカルボニルに連結された、1から19個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状の飽和炭化水素ラジカルを含む)であってもよい少なくとも1種の他のモノマーとのコポリマーをあげることができる。

40

**【0207】**

これらのコポリマーについては、テトラアリルオキシエタン、ジビニルベンゼン、オクタジ酸ジビニル、ドデカン二酸ジビニル、オクタデカン二酸ジビニルなど、ビニル型またはアリルまたはメタリル型のいずれかの架橋剤を用いて架橋させておいてもよい。

**【0208】**

これらのコポリマーの一例として、コポリマー:酢酸ビニル/ステアリン酸アリル、酢酸ビニル/ラウリン酸ビニル、酢酸ビニル/ステアリン酸ビニル、酢酸ビニル/オクタデセン、酢酸ビニル/オクタデシルビニルエーテル、プロピオン酸ビニル/ラウリン酸アリル、プロピオン酸ビニル/ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル/1-オクタデセン、酢酸ビニル

50

/1-ドデセン、ステアリン酸ビニル/エチルビニルエーテル、プロピオン酸ビニル/セチルビニルエーテル、ステアリン酸ビニル/酢酸アリル、2,2-ジメチルオクタン酸ビニル/ラウリン酸ビニル、2,2-ジメチルペンタン酸アリル/ラウリン酸ビニル、ジメチルプロピオン酸ビニル/ステアリン酸ビニル、ジメチルプロピオン酸アリル/ステアリン酸ビニル、ジビニルベンゼン0.2%で架橋されているプロピオン酸ビニル/ステアリン酸ビニル、ジビニルベンゼン0.2%で架橋されているジメチルプロピオン酸ビニル/ラウリン酸ビニル、テトラアリルオキシエタン0.2%で架橋されている酢酸ビニル/オクタデシルビニルエーテル、ジビニルベンゼン0.2%で架橋されている酢酸ビニル/ステアリン酸アリル、ジビニルベンゼン0.2%で架橋されている酢酸ビニル/1-オクタデセン、ジビニルベンゼン0.2%で架橋されているプロピオン酸アリル/ステアリン酸アリルをあげることができる。

10

## 【0209】

脂溶性の造膜性ポリマーとしては、脂溶性ホモポリマー、特に9から22個の炭素原子を有するビニルエステルまたはアルキルアクリレートまたはメタクリレートをホモ重合して得られるものをあげることができる。この場合のアルキルラジカルは10から20個の炭素原子を有する。

## 【0210】

このような脂溶性ホモポリマーは、ポリステアリン酸ビニル、ジビニルベンゼンを用いて架橋させたポリステアリン酸ビニル、ジアリルエーテルまたはジアリルフタレート、ポリステアリン(メタ)アクリレート、ラウリン酸ポリビニル、ポリラウリル(メタ)アクリレートから選択し得るものである。この場合、これらのポリ(メタ)アクリレートについてはエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールジメタクリレートをを用いて架橋させることが可能である。

20

## 【0211】

上記にて定義した脂溶性コポリマーおよびホモポリマーは周知であり、特にフランス特許出願公開第2232303号に記載されている。いずれも重量平均分子量が2000から500000の範囲であればよく、4000から200000であると好ましい。

## 【0212】

本発明において使用可能な脂溶性の造膜性ポリマーとしては、ポリアルキレン、特にポリブテンなどの $C_2 \sim C_{20}$ のアルケンのコポリマー、飽和または不飽和で直鎖状または分枝状のアルキルセルロース、エチルセルロースおよびプロピルセルロースなどの $C_6$ から $C_8$ のアルキルラジカル、ビニルピロリドン(VP)のコポリマー、特にビニルピロリドンと $C_6$ から $C_{40}$ のアルケン( $C_3$ から $C_{20}$ のアルケンであるとなお一層よい)とのコポリマーもあげることができる。本発明において使用可能なVPコポリマーの一例としては、VP/酢酸ビニル、VP/エチルメタクリレート、ブチル化ポリビニルピロリドン(PVP)、VP/エチルメタクリレート/メタクリル酸、VP/エイコセン、VP/ヘキサデセン、VP/トリアコンテン、VP/スチレン、VP/アクリル酸/ラウリルメタクリレートコポリマーもあげることができる。

30

## 【0213】

本発明による組成物には、造膜性ポリマーの被膜の形成を促進する造膜助剤を含有させてもよい。このような造膜剤は所望の機能を満たすことができる当業者間で周知のあらゆる化合物から選択できるが、特に可塑剤および合着剤から選択することができる。

40

## 【0214】

本発明による組成物はワックスを含み得るものである。

## 【0215】

したがって、本発明の主題のひとつは、実質的に直線状の剛性繊維とワックスとを生理学的に許容され得る媒体中に含み、チキソトロピック可塑性挙動を呈する組成物にある。

## 【0216】

「ワックス」という表現は、本発明の文脈において、室温(25℃)および大気圧(760mmHgすなわち $10^5$ Pa)において固体であり、固体/液体間で状態が可逆的に変化し、融点が30℃を上回り、55℃を上回るとななお一層よく、最大200℃までの範囲、特に最大120℃までの範囲とすることができる親油性脂肪化合物を意味するものとする。

50

## 【0217】

ワックスをその融点まで加熱することによって、油と混和させて顕微鏡的に均一な混合物を形成することが可能であるが、この混合物の温度を室温まで戻すと、混合物の油中のワックスが再結晶化する。

## 【0218】

本発明によれば、融点値は、DSC 30という名前でMETLER社から販売されている昇温速度が毎分5℃または10℃の熱量計などの示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した場合の溶融ピークに相当する。

## 【0219】

本発明に関する限り、ワックスは、化粧品および皮膚科学の分野で普通に用いられているものである。特に、蜜ロウ、ラノリンロウ、イボタロウ、ライスワックス、カルナバロウ、キャンデリラロウ、オウリキュリーロウ、コルクファイバロウ(cork fiber wax)、サトウキビロウ、木ロウ、ハゼロウ、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、オゾケライト、セレシンワックス、リグナイトワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュ合成によって得られるワックス、40℃、なお一層よいのは55℃で固まった状態である脂肪酸エステルおよびグリセリドがあげられる。

## 【0220】

また、直鎖状または分枝状の $C_8 \sim C_{32}$ の脂肪鎖を有する動物油または植物油を触媒水素化して得られるワックスもあげることができる。こうしたものとして特に、水添ホホバ油、水添ヒマワリ油、水添ヒマシ油、水添コブラ油および水添ラノリン油をあげることがで

## 【0221】

シリコンワックスまたはフッ素系ワックスもあげることができる。

## 【0222】

上述したワックスの混合物を利用してもよい。

## 【0223】

組成物に含まれるワックスについては、粒子の形態で水性媒質中に分散させておくことができる。これらの粒子は平均粒度が50nmから50 $\mu$ mの範囲であればよく、50nmから10 $\mu$ mであると好ましく、50nmから3.5 $\mu$ mであるとなお一層よい。

## 【0224】

特に、水中ワックス型エマルジョンの形でワックスを存在させることができる。この場合、ワックスを、平均粒度が1 $\mu$ mから50 $\mu$ mの範囲であって、1 $\mu$ mから50 $\mu$ mの範囲であると好ましく、1 $\mu$ mから5 $\mu$ mの範囲であるとなお一層よい粒子の形態にしておくことが可能である。

## 【0225】

本発明による組成物のもうひとつの実施形態では、ワックス微細分散系の形でワックスを存在させることができる。この場合のワックスは、平均粒度が1 $\mu$ mの粒子、特に50nmから500nmの範囲の形態である。ワックス微細分散系については、欧州特許出願公開第57196号公報および同第1048282号公報に記載されている。

## 【0226】

このワックスは、硬度が0.05MPaから15MPaの範囲のものであればよく、6MPaから15MPaの範囲であると好ましい。硬度については、TA-XT2iという名前でレオ社から販売されているテクスチュロメータに直径2mmのステンレス鋼製シリンダを取り付けたものを用いて、測定速度0.1mm/sで移動させ、侵入深度0.3mmでワックスに侵入させ、20℃にて測定した場合の圧縮力を測定して求める。硬度を測定するために、ワックスの融点に等しい温度+20℃でワックスを溶融させる。溶けたワックスを、直径30mmで深さ20mmの容器に注ぐ。室温(25℃)にて24時間でワックスが再結晶するため、硬度の測定前にワックスを20℃にて少なくとも1時間保管しておく。硬度の値は測定された圧密力をテクスチュロメータのシリンダのワックスに接している部分の表面積で割ったものに相当する。

## 【0227】

本発明による組成物には、組成物の総重量に対して0.1重量%から50重量%の範囲の量でワックスを含有させることができ、0.5重量%から30重量%で含有させると好ましく、1重量%から20重量%で含有させるとなお一層よい。

#### 【0228】

本発明による組成物には、室温でペースト状の脂肪化合物を少なくとも1種含み得る。本発明に関する限り、「ペースト状の脂肪物質」という表現は、融点が25から60℃の範囲であり、30から45℃であると好ましいおよび/または硬度が0.001から0.5MPaの範囲であり、0.005から0.4MPaであると好ましい脂肪物質を意味するものとする。

#### 【0229】

融点値は、DSC 2920という名前でTAインスツルメンツ社から販売されている昇温速度が 10 毎分5℃または10℃の熱量計などの示差走査熱量計(DSC)を用いて測定される融点に相当する(考慮の対象となる融点はサーモグラムの最大吸熱ピークの温度に対応する点である)。

#### 【0230】

硬度については、特に直径2mmのステンレス鋼製シリンダを取り付けたテクスチャアナライザ(たとえばレオのTA-XT2iなど)を用いて、化合物の試料にプローブを侵入させる方法に従って測定される。硬度の測定は20℃にて5つの試料の中央で行う。準備速度1mm/sに続いて0.1mm/sの測定速度でシリンダを各試料に導入し、侵入深度を0.3mmとする。硬度の記録値は印加力の最大ピークの値である。

#### 【0231】

これらの脂肪物質は、ポリマータイプであってもよい炭化水素化合物であると好ましく 20、シリコンおよび/またはフッ素化合物から選択することもできる。また、炭化水素および/またはシリコンおよび/またはフッ素化合物の混合物の形であってもよい。さまざまなペースト状脂肪物質からなる混合物の場合、ペースト状の炭化水素化合物を優先的に使用すると好ましい(主に炭素および水素原子を含有し、任意にエステル基を含有する)。

#### 【0232】

本発明による組成物において使用し得るペースト状化合物としては、粘度が18から21Pa・sであり、19から20.5Pa・sであると好ましいおよび/または融点が30から55℃であるアセチル化ラノリンまたはオキシプロピレン化ラノリンまたはラノリン脂肪酸イソプロピルなどのラノリンおよびラノリン誘導体ならびにこれらの混合物をあげることができる。また、 30 脂肪酸または脂肪アルコールのエステル、特にトリイソステアリルまたはセチルシトレート、アラキジプロピオネートビニルポリラウレートなどの20から65個の炭素原子を有する(融点が20から35℃程度および/または40℃での粘度が0.1から40Pa・sの範囲)のもの、水添植物油といった植物起源のトリグリセリドなどのコレステロールエステル、ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)などの粘性のあるポリエステル、これらの混合物を使用することもできる。植物起源のトリグリセリドとしては、レオックスから入手可能な「THIX INR」などの水添ヒマシ油の誘導体を用いることができる。

#### 【0233】

また、8から24個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ型のペンダント鎖を含み、融点が20~55℃であるポリジメチルシロキサン(PDMS)などのペースト状のシリコン 40 脂肪物質、たとえばステアリルジメチコン、特に商品名DC2503およびDC25514でダウコーニング社から販売されているものなど、あるいはこれらの混合物をあげることができる。

#### 【0234】

ペースト状の脂肪物質については、組成物の総重量に対して0から60重量%(特に0.01重量%から60重量%)の範囲の量で本発明による組成物中に含有させることができ、組成物中に0.5から45重量%の範囲で含有させると好ましく、2重量%から30重量%の範囲で含有させるとなお一層よい。

#### 【0235】

本発明による組成物は、特に組成物の総重量に対して2から30重量%の範囲の比率で乳化 50 用界面活性剤を含み得るものであり、この比率が5%から15%であるとなお一層よい。これ

らの界面活性剤は、アニオン性、非イオン性または両性の界面活性剤から選択すればよい。界面活性剤の特性および機能(乳化剤)の定義については、「Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER」、第22巻、第333～432頁、第3版、1979、WILEYを参考にすることができ、アニオン性および非イオン性の界面活性剤については特にこの参考文献の第347～377頁を参考にすることができる。

#### 【0236】

本発明による組成物において使用すると好ましい界面活性剤は以下のものから選択される。

－ 非イオン性界面活性剤から：脂肪酸、脂肪アルコール、ポリエトキシ化ステアリルまたはセチルステアリルアルコールなどのポリエトキシ化またはポリグリセリン化脂肪アルコール、脂肪酸およびスクロースのエステル、アルキルグルコースのエステル、特に $C_6 \sim C_{12}$ のアルキルグルコースのポリオキシエチレン化脂肪酸エステル、モノ-、ジ-、トリ-またはセスキオレイン酸またはステアリン酸ソルビトールまたはグリセロール、ラウリン酸グリセロールまたはラウリン酸ポリエチレングリコール、たとえば6から22個の炭素原子を有するペンダントまたはシリコーン骨格の末端にアルキル鎖またはアルコキシ鎖を持つアルキルまたはアルコキシジメチコンポリオール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル(モノステアリン酸ポリエチレングリコールまたはモノラウリン酸ポリエチレングリコール)、ポリオキシエチレン化ソルビトール脂肪酸エステル(ステアリン酸塩、オレイン酸塩)、ポリオキシエチレン化アルキル(ラウリル、セチル、ステアリル、オクチル)エーテルおよびジメチコンポリオール、これらの混合物。

－ アニオン性界面活性剤から：アミン、アンモニウム水またはアルカリ金属塩で中和された $C_{16} \sim C_{30}$ の脂肪酸およびこれらの混合物。

#### 【0237】

水中油型または水中ワックス型エマルジョンを生成することのできる界面活性剤を使用すると好ましい。

#### 【0238】

この組成物は、上述した剛性繊維とは異なる、特に長さが0.8mm未満、特に0.1mmから0.5mmの範囲の短い繊維を別に含むものであってもよい。

#### 【0239】

この短い繊維については、絹繊維、綿繊維、ウール繊維、亜麻繊維のほか、特に樹木、野菜または藻類から抽出したセルロース繊維、ポリアミド繊維(ナイロン(登録商標))、変性セルロース繊維(レーヨン、ビスコース、アセテート特にレーヨニアセテート)、アクリル、特にポリメチルメタクリレート繊維またはポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート繊維、ポリオレフィン、特にポリエチレン繊維またはポリプロピレン繊維、テフロン(登録商標)繊維、不溶性コラーゲン繊維、ポリエステル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリル繊維、キトサン繊維、ポリウレタン繊維、ポリエチレンフタレート繊維から選択すればよい。

#### 【0240】

また、本発明による組成物には、粉末着色剤、脂溶性着色料、水溶性着色料などの着色剤も含み得る。この着色剤を組成物の総重量に対して0.01重量%から30重量%の範囲の量で含有させることができる。

#### 【0241】

粉末着色剤は顔料およびパール光沢剤から選択すればよい。

#### 【0242】

顔料については、白色であるか色付であるか、無機および/または有機であるか、コーティングされたものであるかそうでないかを問わない。無機顔料としては、二酸化チタン、表面処理したものであってもよい酸化ジルコニウム、酸化亜鉛または酸化セリウムならびに酸化鉄または酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンブルー、クロム水和物およびフェリックスブルーをあげることができる。有機顔料としては、カーボンブラック、D & Cタイプの顔料ならびに、カーマイン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム

10

20

30

40

50

またはアルミニウムを主成分とするラッカーをあげることができる。

【0243】

パール光沢剤については、チタンまたはオキシ塩化ビスマスでコーティングしたマイカなどの白色パール顔料、酸化鉄を含有するマイカ-チタン、特にフェリックブルーまたは酸化クロムを含有するマイカ-チタン、上述したタイプの有機顔料を含有するマイカ-チタンなどの着色パール顔料ならびにオキシ塩化ビスマスを主成分とするパール顔料から選択すればよい。

【0244】

脂溶性着色料は、たとえば、スダンレッド、D & Cレッド17、D & Cグリーン6、 $\beta$ -カロテン、ダイズ油、スダンブラウン、D & Cイエロー11、D & Cバイオレット2、D & Cオレンジ5、キノリンイエロー、アナトールである。水溶性着色料は、たとえばビート液(sugarbeet juice)およびメチレンブルーである。

10

【0245】

本発明による組成物にはさらにフィラーを含み得る。フィラーという表現は、組成物の生成温度とは無関係に組成物の媒体に対して不溶性である、無色または白色で無機または合成のあらゆる形態の粒子を意味するものとして理解されたい。これらのフィラーは特に組成物のレオロジーまたはテクスチャを調節する機能を果たす。

【0246】

フィラーは無機であるか有機であるかを問わず、結晶学的な形態とは無関係に、板状、球状または楕円状など、どのような形態であってもよい(たとえばシート状、立方体、六角形、斜方晶系など)。たとえば、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリ- $\beta$ -アラニンおよびポリエチレンのポリアミド(ナイロン(登録商標))(アトケムから入手可能なOgasol(登録商標))の粉末、テトラフルオロエチレンポリマー(テフロン(登録商標))の粉末、ラウロイルリシン、スターチ、窒化ホウ素、Expancel(登録商標)(Nobel Industrie)といったポリ塩化ビニリデン/アクリロニトリルの中空微小球などのポリマー中空微小球、アクリル酸コポリマー(ダウコーニング社から入手可能なBlytrap(登録商標))、シリコーン樹脂のマイクロビーズ(東芝から入手可能なTospearls(登録商標)など)、エラストマー性ポリオルガノシロキサンの粒子、ポリメチルメタクリレートマイクロビーズ、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムおよび炭酸水素マグネシウム、ヒドロキシアパタイト、シリカの中空微小球(Maprecosから入手可能なSilica Beads(登録商標))、ガラスまたはセラミックスのマイクロカプセル、8から22個の炭素原子を有し、12から18個の炭素原子を有すると好ましい有機カルボン酸から誘導される金属石鹸、たとえばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウムがあげられる。

20

30

【0247】

このフィラーについては0.01から30重量%の量で含有させることができ、0.5重量%から15重量%で含有させると好ましい。

【0248】

本発明の組成物にはさらに、酸化防止剤、防腐剤、香料、中和剤、たとえば皮膚軟化剤などの化粧用または皮膚科学的活性剤、保湿剤、ビタミン、サンスクリーン剤およびこれらの混合物など、化粧料において日常的に用いられるあらゆる添加剤を含み得る。これらの添加剤については、組成物の総重量の0.01から20%の範囲の量で組成物中に含有させることができ、0.01から10%の範囲で含有させるとなお一層よい。

40

【0249】

もちろん、当業者であれば、考え得る付加的添加剤および/またはその量を、想定した添加によって本発明による組成物の都合のよい特性が損なわれない、あるいは実質的に損なわれないような方法で慎重に選択することになろう。

【0250】

本発明による組成物は、化粧料または皮膚科学の分野で一般に用いられている周知の方法で製造できるものである。

50

## 【0251】

以下、実施例を参照して本発明についてさらに詳細に説明する。

## 【実施例1】

## 【0252】

以下の組成を有するマスカラを調製した。

- ケルメルテックという名前でロディア社から販売されている、長さ2mmのポリイミドアミド繊維	0.63g	
- サボナイト(ヴァンダービルトカンパニーから販売されているビーガムDGT)	263g	
- 会合性ポリウレタン(Servo社から入手可能なSer Ad FX 1100)	2g	
- スルホポリエステル(イーストマンケミカル社から入手可能なAQ 55 S)	3g	10
- 蜜ロウ	8g	
- ポリビニルピロリドン/1-エイコセンコポリマー(ISP社から入手可能なMitaron V 22 OF)	3g	
- メチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートコポリマーのマイクロビーズ	4g	
- Paul Bonte社から入手可能な、長さ0.3mm、0.9デシテックスのポリアミド繊維	2g	
- プロピレングリコール	8g	
- 黒色酸化鉄	8g	
- 防腐剤 十分量		20
- 水 十分量	100g	

## 【0253】

- このマスカラのレオロジープロファイルは以下のとおりである。
- 初期粘稠性  $G_i^* = 10000\text{Pa}$
- 初期弾性  $\delta_i = 26^\circ$
- 降伏点  $\tau_c = 100\text{Pa}$
- $1000\text{s}^{-1}$ で1分間の連続剪断後のチキソトロピーの回復は1分間の静止時間経過後に32%、30分間の静止時間経過後に84.5%。

## 【0254】

この剛性ポリイミド-アミド繊維はマスカラ中に均一に分散されている。後者は容易に睫毛に塗布可能であり、睫毛を最適な長さにすることができるようになる。この剛性繊維は、睫毛の先から最適な状態で延びて定着する。

## 【実施例2】

## 【0255】

以下の組成を有するマスカラを調製する。

- ケルメルテックという名前でロディア社から販売されている、長さ2mmのポリイミド-アミド繊維	1g	
- Bentone 38Vの名前でエレメンティス社から販売されている塩化ジステアリルジメチルアンモニウムで改質したヘクトライト	11g	
- 炭酸プロピレン	2g	40
- 酢酸ビニル/ステアリン酸アリル(65/35)コポリマー(CHIMEXから入手可能なMexomere PQ)	4.5g	
- ラウリン酸ポリビニル(CHIMEXから入手可能なMexomere PP)	1.5g	
- 黒色酸化鉄	7g	
- 防腐剤 十分量		
- イソドデカン 十分量	100g	

## 【0256】

このようにして得られるマスカラはチキソトロピック可塑性挙動を呈する。容易に睫毛に塗布でき、均一かつ睫毛の先からそのまま延びて睫毛を長くする効果がある。

## 【実施例3】

## 【0257】

以下の組成を有するマスカラを調製する。

- ケルメルテックという名前でロディア社から販売されている、長さ2mmのポリイミド		
- アミド繊維		1g
Bentone 38Vの名前でエレメンティス社から販売されている塩化ジステアリルジメチルアンモニウムで改質したヘクトライト		11g
炭酸プロピレン		2g
- カルナバロウ		8g
- 黒色酸化鉄		7g
- 防腐剤	十分量	
- イソドデカン	十分量	100g

10

## 【0258】

このようにして得られるマスカラはチキソトロピック可塑性挙動を呈する。容易に睫に塗布でき、均一かつ睫の先からそのまま延びて睫を長くする効果がある。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
A G 1 K 7/48	A G 1 K 7/025	
C O 8 K 3/00	A G 1 K 7/031	
C O 8 K 7/02	A G 1 K 7/04	
C O 8 L 101/12	A G 1 K 7/48	
	C O 8 K 3/00	
	C O 8 K 7/02	
	C O 8 L 101/12	

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ナタリー・ジャジェ・レゼ

フランス・ド---9 1 0 0 0・ヴェリエール---ル---ビュイソン・アレ・デ・プティ---シャン・1 9

F ターム(参考) 4C083 AA081 AA082 AA121 AA122 AA161 AB051 AB171 AB232AB441 AB442  
AC011 AC012 AC071 AC111 AC122 AC211 AC351 AC392AC692 AC842  
AD021 AD071 AD072 AD091 AD092 AD151 AD161 AD171AD261 AD351  
ADG11 AD701 BB01 BB12 BB13 BB14 BB23 BB24 BB41 BB44  
BB46 BB47 BB60 CC02 CC12 CC13 CC14 CC28 DD41 EE11  
EE21  
4J002 AB011 AB053 AE034 BB001 BB002 BB034 BD124 BF031BF032 CF001  
CF002 CF034 CK011 CK021 CK022 CL001 CL002 CM042DJ006 DJ016  
DJ036 EH007 FA042 FD099 FD318 GB00 HA07

## 【外国語明細書】

The subject of the present invention is a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, rigid fibres and a compound chosen from a film-forming polymer and/or a wax, intended in particular for the cosmetic field. The subject of the invention is also a method for making up or for the cosmetic care of keratinous materials using this composition. The composition and the method according to the invention are more particularly intended for keratinous materials such as the skin, including the lips, and superficial body growths such as the eyelashes, the eyebrows, the hair and the nails, in particular of human beings. More especially, the invention relates to a mascara.

The composition according to the invention may be provided in the form of a product for coating keratinous fibres such as the eyebrows, the hair, the eyelashes, and in particular in the form of a composition for coating the eyelashes (mascara), an eyeliner, a product for the lips, a blusher or an eye shadow, a foundation, a make-up product for the body, a concealer, a nail varnish, or a care product for the skin.

The composition for coating keratinous fibres may be a make-up composition, a composition to be applied over a make-up, also called top coat, or alternatively a composition for the treatment (or care) of the eyelashes, the eyebrows or the hair.

It is known, in this field of the art, to use fibres in make-up or care compositions for keratinous materials for improving their cosmetic properties.

Thus, it is known from the document JP-A-3 151 613 to use fibres in mascara compositions for conferring a lengthening and thickening effect on the eyelashes. The documents JP-A-57 158 714 and JP-A-9 263 518 describe mascara compositions comprising fibres and polymers of the acrylic type in aqueous dispersion.

Likewise, the documents JP-A-6 9340 and JP-A-7 179 323 describe mascara compositions comprising fibres, in particular nylon fibres, and film-forming polymers in aqueous dispersion.

The document FR-A-2 817 477 describes cosmetic compositions or formulations comprising fibres based on a synthetic or artificial polymer, such as polypropylene, PET, polyamide 6 and polyamide 66.

Compositions comprising fibres generally comprise a thickening agent in order to confer on the composition a consistency which allows easy application of the composition to the keratinous materials. However, it has been observed that some thickeners such as hydroxyethylcellulose do not make it possible to obtain a good dispersion of the fibres in the composition: the fibres are then poorly distributed during the application of the composition to the keratinous

materials, the fibres are therefore randomly oriented and distributed on the keratinous materials, and this results in a heterogeneous deposit which damages the expected good cosmetic properties. In particular, for a mascara, the poor dispersion of the fibres leads to a mediocre and nonhomogeneous lengthening effect.

In particular, mascara compositions containing fibres do not make it possible to obtain an optimum and long-lasting lengthening effect because this effect is rapidly lost after the application of the composition. Indeed, the fibres are not situated in the extension of the eyelashes.

The effect obtained by the mascara compositions containing prior art fibres is often aesthetically unacceptable, in particular in the case of bushy and/or long and/or curly eyelashes for which a particularly unsightly so-called "Christmas tree" appearance of the eyelashes is obtained.

A need therefore exists for a cosmetic composition, in particular a mascara composition which makes it possible to obtain excellent cosmetic properties, and a homogeneous and precise make-up application.

A need exists in particular for a mascara composition which offers a perfect lengthening, in a perfect continuity of the eyelash, a nonrandom, regular positioning, of the fibres exactly in the continuation

of the eyelash and therefore an optimum aesthetic effect.

The composition should furthermore adhere well to the keratinous fibres, for example to the eyelashes, should not form lumps and should be easy and quick to apply.

The aim of the present invention is, inter alia, to respond to the needs and to satisfy the requirements mentioned above.

The inventors have discovered that by using particular fibres in a composition comprising at least one compound chosen from a film-forming polymer and/or a wax and having a thixotropic plastic behaviour, a composition is obtained which comprises a homogeneous dispersion of fibres and which therefore leads to a homogeneous and precise making up of the keratinous materials, and in particular of the eyelashes. In particular, when the composition is a mascara, the fibres applied to the eyelashes become oriented and become fixed in the continuation of the eyelashes, regardless of the typology of the eyelashes. The fibres are not therefore randomly arranged, but become placed in the continuation of the eyelashes.

More precisely, the subject of the invention is a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, substantially rectilinear rigid fibres and at least one compound chosen from a

film-forming polymer and/or a wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour.

The subject of the invention is also a cosmetic method for making up and caring for the keratinous materials, in particular the eyelashes, comprising the application to the keratinous materials (in particular to the eyelashes) of a composition as defined above.

The subject of the invention is also the use of a composition as defined above in order to obtain a homogeneous deposit, in particular a make-up, on the keratinous materials.

The subject of the invention is also the use of substantially rectilinear, rigid fibres in a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one film-forming polymer and/or at least one wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour, in order to obtain a homogeneous deposit, in particular a make-up, on the keratinous materials.

The subject of the invention is also the use of a mascara comprising a composition as defined above, in order to obtain a lengthening in the continuation of the eyelashes and/or in order to mimic the continuation of the eyelashes.

The subject of the invention is also the use of substantially rectilinear rigid fibres in a

composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one film-forming polymer and/or at least one wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour, in order to obtain a lengthening in the continuation of the eyelashes and/or in order to mimic the continuation of the eyelashes.

In accordance with the invention, the composition comprises substantially rectilinear rigid fibres.

It will be understood that, where physicochemical values are given in the present specification, including the claims, the values are, unless otherwise specified, measured at ambient temperature" (25°C).

The term "fibre" should be understood to mean an object having a length  $L$  and a diameter  $D$  such that  $L$  is considerably greater than  $D$ ,  $D$  being the diameter of the circle in which the section of the fibre is inscribed. In particular the ratio  $L/D$  (or aspect ratio) is chosen from the range of from 3.5 to 2 500, preferably from 5 to 500, and better still from 5 to 150.

Advantageously, at least 50% in numerical terms, preferably at least 75% in numerical terms, and better still at least 90% in numerical terms of the fibres are such that the angle formed between the tangent to the longitudinal central axis of the fibre at an end of the fibre and the line joining the said

end to the point on the longitudinal central axis of the fibre corresponding to half the length of the fibre is less than  $15^\circ$  and the angle formed between the tangent to the longitudinal central axis of the fibre at a point situated halfway along the fibre and the line joining one of the ends to the point on the longitudinal central axis of the fibre corresponding to half the length of the fibre is less than or equal to  $15^\circ$  for an identical length of fibre ranging from 0.8 mm to 5 mm, preferably ranging from 1 mm to 4 mm, preferably ranging from 1 mm to 3 mm, and better still of 2 mm.

Advantageously, the abovementioned angle is measured at the two ends of the fibre and at a point situated halfway along the fibre, in other words, three measurements are made in this case and the mean of the angles measured is less than or equal to  $15^\circ$ .

In particular, the tangent, at any point of the fibre, forms an angle of less than  $15^\circ$ .

In the present application, the angle formed by the tangent at a point of the fibre is the angle formed between the tangent to the longitudinal central axis of the fibre at the said point of the fibre and the line joining the end of the fibre which is closest to the said point to the point on the longitudinal central axis of the fibre corresponding to half the length of the fibre.



Generally, the fibres incorporated into the composition have the same length of fibre or a substantially identical length.

More precisely, according to the invention, when observing under a microscope, with a lens allowing a magnification of 2.5 and with a full field of vision, a medium in which the fibres are dispersed at a fibre concentration of 1% by weight, a predominant number of fibres, that is to say at least 50% of the fibres in numerical terms, preferably at least 75% of the fibres in numerical terms, and better still at least 90% of the fibres in numerical terms, should satisfy the angular condition defined above. The measurement leading to the value of the angle is made for an identical length of fibre, this length is within the range of from 0.8 mm to 5 mm, preferably from 1 mm to 4 mm, preferably from 1 mm to 3 mm, and better still 2 mm.

The medium in which the observation is made is a dispersing medium allowing good dispersion of the fibres, for example water, an aqueous gel of clay or of associative polyurethane as described later. It is even possible to make a direct examination of the composition containing the fibres. A sample of the composition or of the dispersion prepared is placed between a slide and a glass coverslip for microscope examination with a lens allowing a magnification of 2.5

and with a full field of vision. The full field of vision makes it possible to see the fibres in their entirety.

Indeed, the fibres incorporated into the compositions of the invention can also be defined as being rigid fibres, unlike the fibres of the prior art compositions, which are not rigid fibres and form, as a result, fairly large loops of curvature upon microscope examination.

In other words, the fibres of the compositions of the invention, which are initially substantially straight, when they are placed in a dispersing medium, do not see their shape substantially modified, which results in the angular condition defined above, reflecting a shape which can be described as always substantially straight, linear. This angle condition reflects the rigidity of the fibres which can hardly be expressed by another parameter than that chosen according to the invention for objects having a size as small as the fibres used in the compositions of the invention.

More exactly, the angle condition which the fibres of the composition of the invention must satisfy illustrates the retention of the shape of the fibres, which remains substantially rectilinear, because of the rigidity of the fibre.

With the prior art fibres, which do not exist

in the form of "straight sticks" and which do not therefore satisfy the angle condition for the fibres of the compositions of the invention, the effect of lengthening of the eyelashes cannot be obtained and is not therefore optimized.

The prior art fibres which are flexible do not have the initially rectilinear shape and when they are place in a dispersing medium such as a cosmetic composition, these fibres become deformed while forming loops, and offer no lengthening effect, and give an inaesthetic appearance to the eyelash. To use a trivial comparison, the fibres according to the invention may be compared to spaghetti before cooking which is rigid, rectilinear and retains its shape, while the flexible, prior art fibres could be compared to cooked spaghetti which becomes deformed, bent, and cannot maintain a rectilinear shape.

The compositions of the invention, incorporating the specific fibres described above, possess excellent cosmetic properties, in particular they allow a homogeneous and precise make-up, in the case of mascaras. In particular, when the composition is applied to the eyelashes, the rigid fibres are not randomly arranged, but are placed in the continuation of the eyelashes. Indeed, the composition according to the invention confers a very good effect of lengthening on the eyelashes, by virtue of the particular fibres

which it contains and which become perfectly, exactly placed in the continuation of the eyelash. The composition of the invention indeed makes it possible to make a true "prosthesis" for the eyelash, which is completely impossible with the prior art compositions, which contain nonrigid fibres.

The mascara compositions according to the invention allow a perfect lengthening and an optimum aesthetic effect, even in the case of bushy and/or long and/or curly eyelashes, for which particularly inaesthetic effects were obtained with the prior art compositions comprising nonrigid, curly fibres.

The mascara compositions according to the invention produce a perfect continuity of the eyelash, such that the fibres can no longer be seen with the naked eye because they are in the exact continuation of the eyelash and perfectly "mimic" it.

These fibres can be unitary or organized, for example plaited. Their shape or morphology can be of any type and in particular of a circular or polygonal (square, hexagonal or octagonal) section according to the specific application envisaged. Advantageously, the cross section of the fibre (section perpendicular to the axis of the direction of the length of the fibre) does not have a longer length  $L1$  and a shorter length  $L2$  ( $L2$  corresponds to the thickness of the fibre) such that  $L1/L2$  (the ratio  $L1/L2$  is also called flattening

factor) is greater than or equal to 4.

In particular, their ends are blunt and/or smooth in order to avoid injury.

In particular, the fibres may have a length (L) ranging from 0.8 mm to 5 mm, preferably ranging from 1 mm to 4 mm and better still from 1 mm to 3 mm. Their section may be contained in a circle having a diameter (D) ranging from 2 nm to 500  $\mu\text{m}$ , preferably ranging from 100 nm to 100  $\mu\text{m}$  and better still from 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ .

The linear density of the fibres is often given in denier. The denier is the weight in grams per 9 km of thread. Preferably, the fibres used according to the invention have a linear density ranging from 0.15 to 30 denier, and better still from 0.18 to 18 denier.

Advantageously, the fibres are insoluble in water at 25°C.

The rigid fibres may be chosen from the fibres of a synthetic polymer chosen from polyesters, polyurethanes, acrylic polymers, polyolefins, polyamides, in particular nonaromatic polyamides and aromatic polyimides-amides. Advantageously, the rigid fibres are not fibres comprising several alternate layers of polymers having different refractive indices.

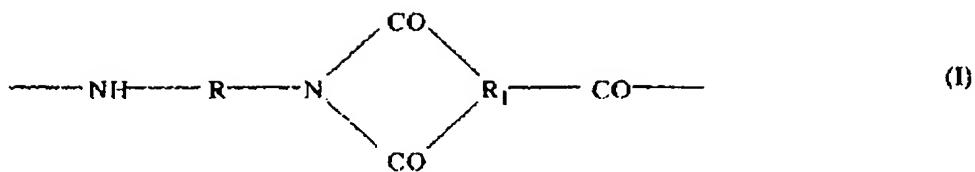
As examples of rigid fibres, there may be mentioned the fibres:

- of polyesters, such as those obtained by cutting of threads sold under the names FIBRE 255-100-R11-242T SIZE 3 mm (octalobed section), FIBRE 265-34-R11-56T SIZE 3 mm (round section), FIBRE COOLMAX 50-34-591 SIZE 3 mm (tetralobed section) by the company DUPONT DE NEMOURS;
- of polyamide, such as those sold under the names TRILOBAL NYLON 0.120-1.8 DPF; TRILOBAL NYLON 0.120-18 DPF; NYLON 0.120-6 DPF by the company Cellusuede products; or obtained by cutting threads sold under the name FIBRE NOMEX BRAND 430 SIZE 3 MM by the company DUPONT DE NEMOURS;
- of polyimide-amide, such as those sold under the name "KERMEL", "KERMEL TECH" by the company RHODIA;
- of poly(p-phenylene-terephthalamide) (or aramide) in particular sold under the name Kevlar® by the company DUPONT DE NEMOURS;
- of fibres having a multilayer structure comprising alternate layers of polymers chosen from polyesters, acrylic polymers, polyamides, such as those described in the documents EP-A-6921217, EP-A-686858 and US-A-5472798. Such fibres are sold under the names "Morphotex", "Teijin Tetron Morphotex" by the company TEIJIN.

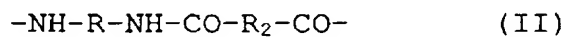
The rigid fibres which are particularly preferred are the aromatic polyimide-amide fibres.

The aromatic polyimides-amides entering into

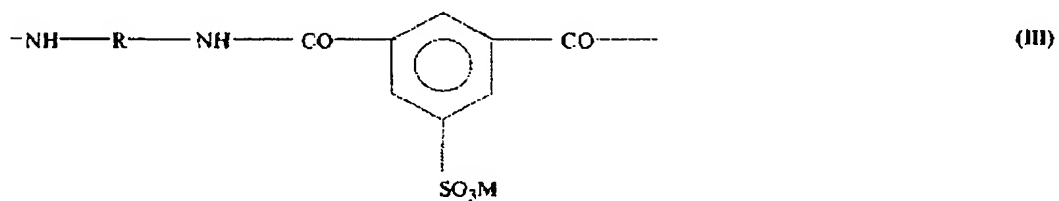
the composition of the fibres according to the invention may be any aromatic polyimide-amide, but they generally comprise a repeating unit corresponding to the following general formula (I):



These aromatic polyimides-amides optionally additionally comprise a repeating unit ("amide" unit) of formula (II):

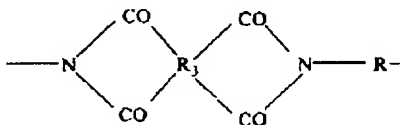


These aromatic polyimides-amides optionally additionally comprise a repeating unit ("amide" unit) of formula (III):



These aromatic polyimides-amides optionally additionally comprise a repeating unit ("amide" unit) of formula (IV):

(IV)





in which R represents a divalent aromatic group,  $R_2$  represents a divalent aromatic group,  $R_3$  represents a tetravalent aromatic group,  $R_1$  represents a trivalent aromatic group, and M represents an alkali or alkaline-earth metal.

For example, R and  $R_2$  each independently represent a divalent group comprising at least one optionally substituted, aromatic ring having from 6 to 10 carbon atoms and/or an optionally substituted heterocycle with an aromatic character having from 5 to 10 atoms and comprising one or more heteroatoms chosen from S, N and O;  $R_1$  represents a trivalent group comprising at least one optionally substituted, aromatic carbon ring having from 6 to 10 carbon atoms and/or an optionally substituted heterocycle with an aromatic character having from 5 to 10 atoms and comprising one or more heteroatoms chosen from S, N and O.

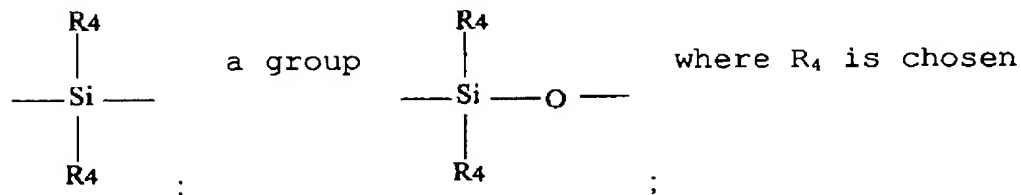
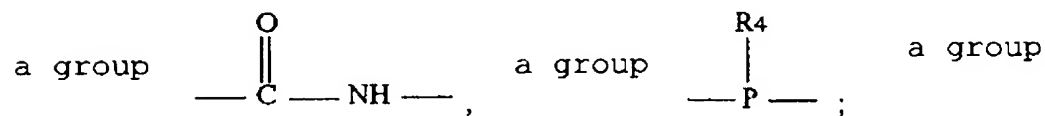
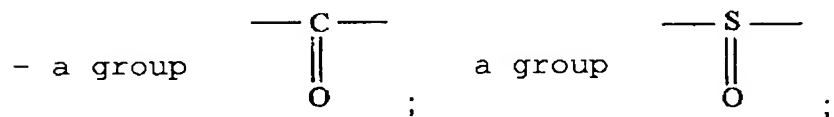
In formula (I) cited above,  $R_1$  may be for example a benzene ring optionally substituted with one or two substituents chosen from alkyl and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms, the nitro group and the sulphonyl group; or several benzene rings optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms, the nitro group and the sulphonyl group; for example  $R_1$  may comprise from 2 to 5 rings, linked to each other by

a single bond or by a divalent group, it being possible for the linkage of the said rings to be independently in meta or in para.

The said divalent group linking the said rings is chosen for example from:

- a divalent group derived from a linear or branched alkyl group (for example an alkylidene or alkylene group) of 1 to 10 C optionally substituted, preferably on the same carbon, with one or more halogens chosen from F, Cl, Br and I and/or with one or more hydroxyl groups, preferably still the said divalent group is a divalent group derived from a perfluorinated alkyl, for example perfluorinated alkylene, group;

- a heteroatom chosen from O, S;



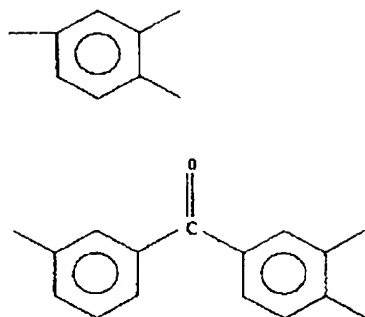
from alkyl groups of 1 to 10 C such as methyl, ethyl, isopropyl, and the like.

$R_1$  may also represent a condensed polycyclic carbon group optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl groups and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms, the nitro group and the sulphonyl group, the said polycyclic carbon group comprising for example from 2 to 5 benzene rings chosen for example from naphthalene, phenanthrene, coronene, perylene, phenylindane, and the like.

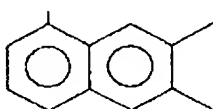
$R_1$  may also represent a heterocycle or a condensed heterocycle, with an aromatic character such as thiophene, pyrazine, pyridine, furan, quinoline, quinoxaline, isobenzofuran, this heterocycle being optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl groups (for example methyl, ethyl, isopropyl, and the like) and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms (F, Cl, Br, I), the nitro group and the sulphonyl group.

Among the polyimides-amides which can be used in the context of the invention, there may be mentioned those in which  $R_1$  is a benzene ring, a set of two benzene rings linked to each other by an oxygen bridge, or a naphthalene ring.

The preferred groups  $R_1$  are:



and



The group  $R_3$  corresponds to the same definition as the group  $R_1$ , the only difference being that it is a tetravalent and not trivalent group.

$R$  and  $R_2$ , which may be identical or different, each represent for example a divalent benzene ring with a meta or para linkage; optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl and alkoxy groups of 1 to 10 C such as methyl, ethyl, isopropyl, butyl, methoxy, and the like, halogen atoms, the nitro group and the sulphonyl group; or several benzene rings optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms, the nitro group, and the sulphonyl group, for example  $R$  and  $R_2$  may comprise from 2 to 5 rings, linked to each other by a single bond or by a divalent group.

The said divalent group linking the benzene rings of R or R<sub>2</sub> is chosen for example from:

- a divalent group derived from a linear or branched alkyl group (for example an alkylidene or alkylene group) of 1 to 10 C optionally substituted, preferably on the same carbon, with one or more halogens chosen from F, Cl, Br and I and/or with one or more hydroxyl groups, preferably still the said divalent group is a divalent group derived from a perfluorinated alkyl, for example perfluorinated alkylene, group;

- a heteroatom chosen from O, S;

- a group  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$  ; a group  $\text{—}\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{—}$  ;

a group  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—NH—}$  , a group  $\text{—}\overset{\text{R}_4}{\underset{\text{P}}{\text{P}}}\text{—}$  ; a group

$\text{—}\overset{\text{R}_4}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{—}$  ; a group  $\text{—}\overset{\text{R}_4}{\underset{\text{R}_4}{\text{Si}}}\text{—O—}$  where R<sub>4</sub> is chosen

from alkyl groups of 1 to 10 C such as methyl, ethyl, isopropyl, and the like.

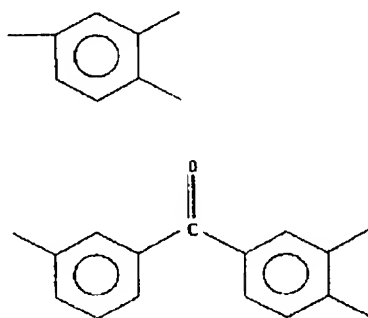
R and R<sub>2</sub> may also each represent a divalent condensed polycyclic carbon group optionally substituted with one or more substituents chosen from

alkyl groups and alkoxy groups of 1 to 10 C, halogen atoms, the nitro group and the sulphonyl group, the said polycyclic carbon group may comprise for example from 2 to 5 benzene rings and it may be chosen for example from naphthalene, phenanthrene, coronene, perylene, phenylindane, and the like.

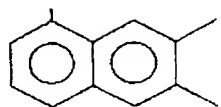
$R_2$  may also represent a heterocycle or a condensed heterocycle, with an aromatic character such as thiophene, pyrazine, pyridine, furan, quinoline, quinoxaline, isobenzofuran, this heterocycle being optionally substituted with one or more substituents chosen from alkyl groups and alkoxy groups of 1 to 10 C, for example methyl, ethyl, isopropyl, methoxy, halogen atoms (F, Cl, Br, I), the nitro group and the sulphonyl group.

The preferred polyimides-amides are those in which R is a diphenylmethane group and  $R_2$  a phenyl-1,4-diyl group; or R a diphenyl ether group, and  $R_2$  a phenyl-1,4-diyl group.

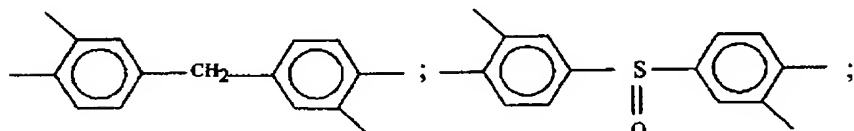
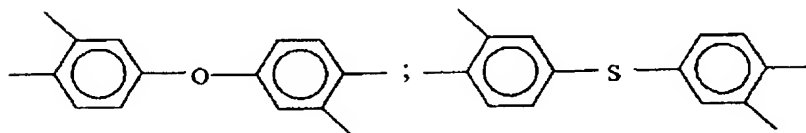
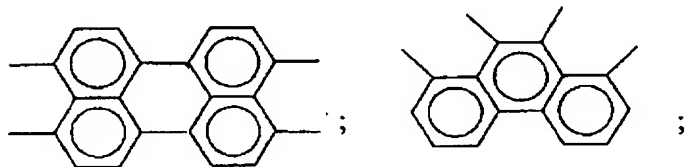
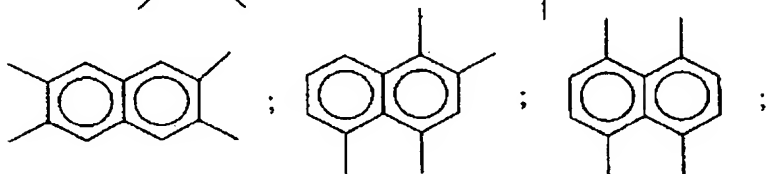
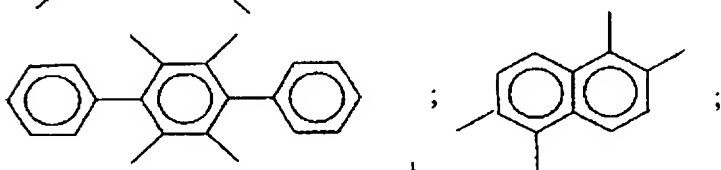
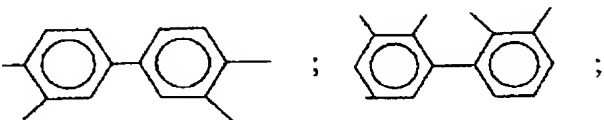
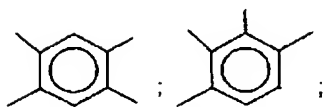
Examples of the group  $R_1$  have already been given above:

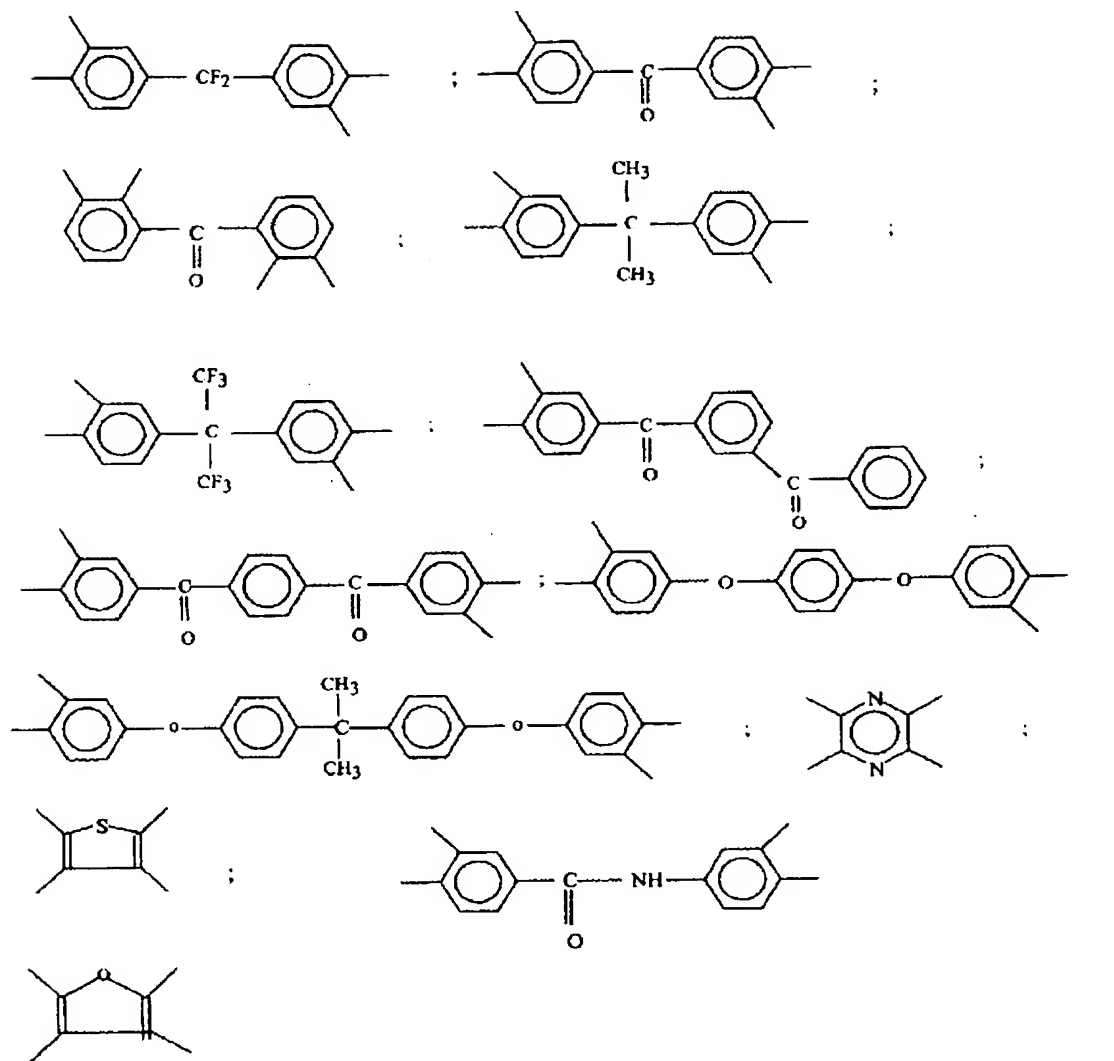


and



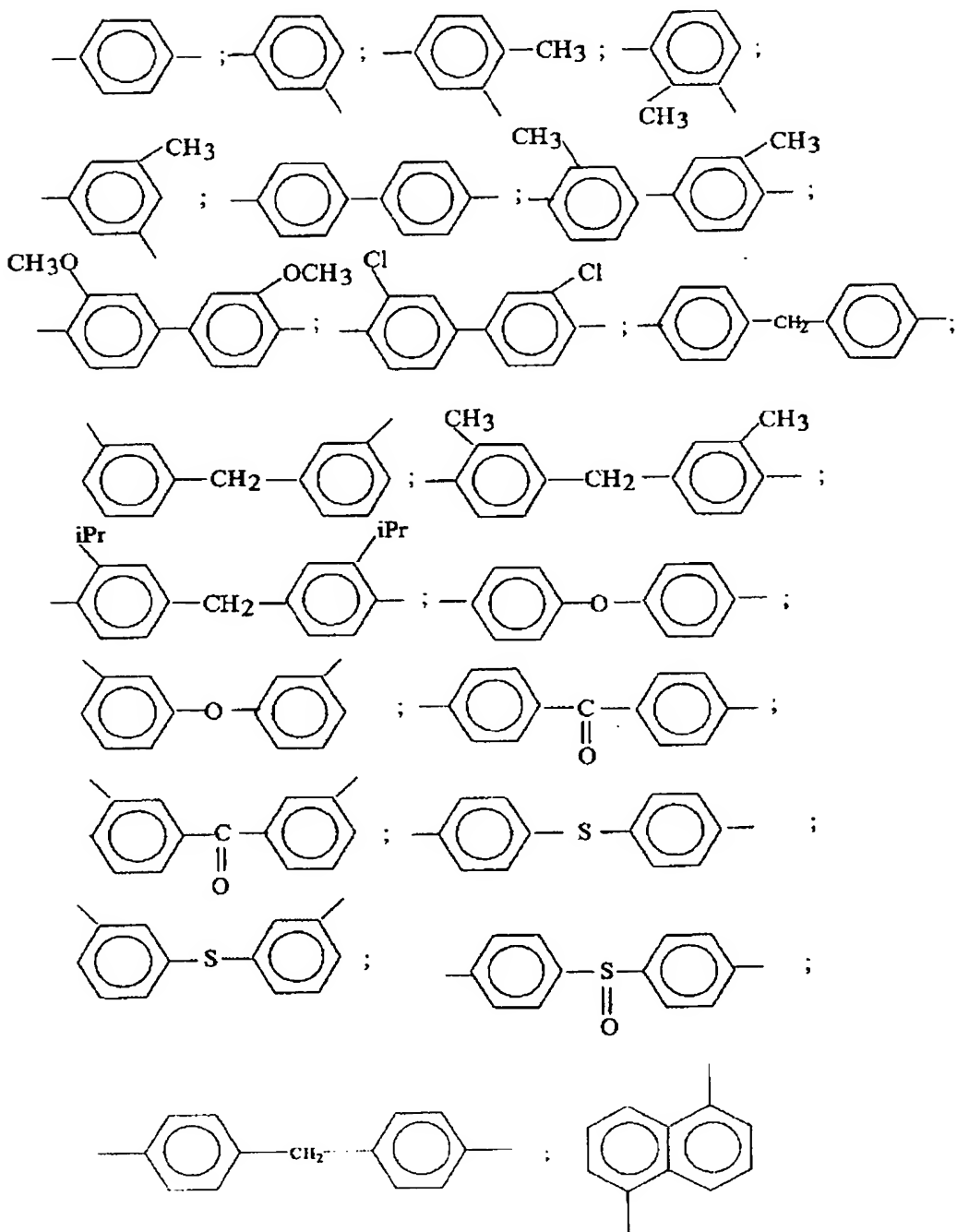
Examples of the group  $R_3$  are the following:

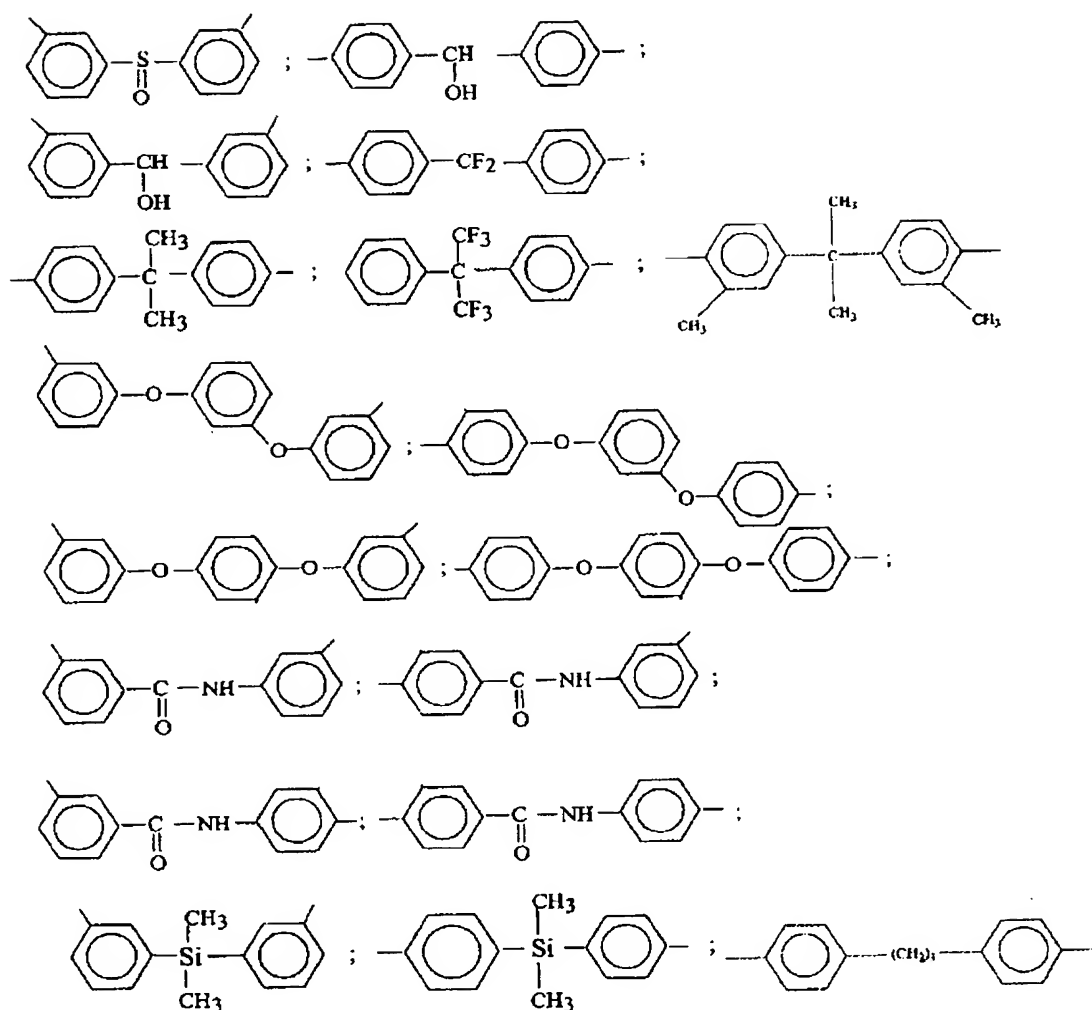




Examples of the groups  $R$  and  $R_2$  are the following:







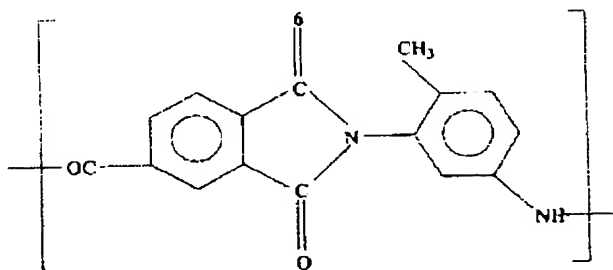
Polyimide-amide threads or fibres, which may be used for the compositions of the invention, are described for example in the document by R. PIGEON and

Polyimide-amide threads or fibres, which may be used for the compositions of the invention, are described for example in the document by R. PIGEON and

P. ALLARD, Chimie Macromoléculaire Appliquée, 40/41 (1974), pages 139-158 (No. 600), or alternatively in the documents US-A-3 802 841, FR-A-2 079 785, EP-A1-0 360 728, EP-A-0 549 494, to which reference may be made.

In order to be incorporated into the composition of the invention, the filaments are then cut into fibres of the desired length mentioned above.

As was already indicated above, the preferred aromatic polyimide-amide fibres are KERMEL TECH<sup>®</sup> fibres, in which the polyimide-amide comprises repeating units of formula:



and is obtained by polycondensation of tolylene diisocyanate and trimellitic anhydride.

The rigid fibres may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.01% to 10% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably from 0.1% to 5% by weight, and better still from 0.3% to 3% by weight.

The composition according to the invention has a thixotropic plastic behaviour.

The expression composition having a thixotropic plastic behaviour is understood to mean in the present application a composition having the following properties:

- the composition has a rheofluidizing character, that is to say that the viscosity of the composition decreases when increasing shearings are applied to the composition;
- the composition, after the application of an intense shearing, fluidizes (in particular its viscosity decreases) but the destructurement of the composition is delayed in time. In particular, the viscosity, the consistency and the elasticity of the composition after its destructurement, in particular after a rest time of one minute after having applied the shearing, are less than those of the composition before the application of the intense shearing;
- the composition regenerates its initial structure partly or completely only after a sufficient rest time. The restructuring of the composition therefore does not occur instantly but in a deferred manner over time. In particular, the composition, when subjected to a constant shearing of  $1\ 000\ \text{s}^{-1}$  for one minute, partly or completely returns to its initial viscosity after a sufficient rest time which may be longer or shorter.

A definition of a thixotropic composition is in particular indicated in the book "Comprendre la rhéologie - De la circulation du sang à la prise du béton" by P. Cousot and J.L. Grossiord, EDP Science, 2002, pages 16 and 17.

The thixotropic plastic behaviour of the composition may be evaluated according to the protocol for evaluation of thixotropic character described below.

The thixotropic plastic behaviour of the composition may be characterized by the consistency  $G^*$ , the elasticity  $\delta$  and the yield point  $\tau_c$ ; these parameters are in particular defined in the book "Initiation à la rhéologie", G. Couarraze and J.L. Grossiord, 2nd edition, 1991, Edition Lavoisier-Tec 1 Doc.

These parameters are determined by measurements carried out at  $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$  with the aid of the applied stress Haake rheometer 75 from the company Thermo Rheo, equipped with a stainless steel rotor having a flat/flat geometry, the plane having a diameter of 20 mm and a clearance gap (distance between the lower plane - called stator plane - on which the composition is deposited, and the upper plane - called rotor plane) of 0.3 mm. The 2 planes are grooved in order to limit the phenomena of slipping on the walls of the planes.

a) There are first measured, in an oscillatory mode,

the rheological characteristics of the composition under a low shearing which avoids the destructuration of the composition (conditions considered as making it possible to evaluate the rheological characteristics of the composition at rest) by applying to the composition a harmonic shearing according to a stress  $\tau(t)$  varying sinusoidally according to a pulsation  $\omega$  ( $\omega = 2\pi N$ ,  $N$  being the frequency of the shearing applied). The composition thus sheared is subjected to a stress  $\tau(t)$  and responds according to a deformation  $\gamma(t)$  corresponding to microdeformations for which the consistency varies little as a function of the applied stress.

The stress  $\tau(t)$  and the deformation  $\gamma(t)$  are defined respectively by the following relationships:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega t \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$$

$\tau_0$  being the maximum amplitude of the stress and  $\gamma_0$  being the maximum amplitude of the deformation.

The measurements are carried out at a frequency of 1 Hz ( $N = 1$  Hz).

The variation of the consistency  $G^*$  (corresponding to the ratio of the applied stress to the measured deformation) and the elasticity  $\delta$  (corresponding to the angle of phase displacement of the applied stress relative to the measured

deformation) is thus measured as a function of the applied stress  $\tau(t)$ .

The deformation of the composition is measured in particular for the zone of stress for which the initial consistency  $G^*_i$  and the initial elasticity  $\delta_i$  vary little (zone of microdeformations in which the variation of the initial consistency and of the initial elasticity is less than 15%) and the initial consistency  $G^*_i$  is thus determined.

b) Next, the composition is destructured by applying an intense continuous shearing  $\dot{\gamma}$  of  $1\,000\text{ s}^{-1}$  for 60 seconds.

c) After the destructuring of the composition, the restructuring of the composition is monitored as a function of the rest time by applying to the composition a harmonic shearing in an oscillatory mode according to a very weak stress varying sinusoidally at a frequency of 1 Hz, the stress being such that the deformation of the composition corresponds to microdeformations for which the consistency of the composition varies little (the variation in the consistency is less than 15%) as a function of this applied stress.

The consistency  $G^*$  of the composition is then measured as a function of the rest time; the value of the consistency is then determined after a rest time of one minute ( $G^*_1$ ) and after a rest time of 30 minutes

( $G_{30}^*$ ).

The resumption of thixotropy of the composition is then determined after  $x$  minutes corresponding to the ratio:  $100 \times (G_1^* - G_x^*)/G_x^*$ .

The resumption of thixotropy after 1 minute of rest is calculated with the value  $G_1^*$  ( $x = 1$ ); the resumption of thixotropy after 30 minutes is calculated with the value  $G_{30}^*$  ( $x = 30$ ).

The thixotropic plastic behaviour of the composition is in particular characterized by an initial consistency  $G_1^*$  ranging from  $1 \times 10^2$  Pa to  $1 \times 10^5$  Pa, preferably ranging from  $5 \times 10^2$  Pa to  $5 \times 10^4$  Pa, and better still ranging from  $6 \times 10^2$  Pa to  $9 \times 10^3$  Pa measured under a sinusoidal stress at a frequency of 1 Hz.

In addition, the composition may have an initial elasticity  $\delta_1$  which may range from  $1^\circ$  to  $45^\circ$ , and better still ranging from  $10^\circ$  to  $35^\circ$ .

In particular, the composition has a yield point  $\tau_c$  ranging from 10 Pa to 3 500 Pa, and preferably ranging from 20 Pa to 1 000 Pa, which means that the composition according to the invention does not run under its own weight but that it is necessary to apply to the composition a critical stress above which its flow is brought about.

Preferably, the composition, after having been subjected to a continuous shearing of  $1\,000\text{ s}^{-1}$  for



one minute, has a resumption of thixotropy:

- (i) of less than or equal to 20%, preferably ranging from 0.1% to 20%, after 1 minute of rest
- (ii) of less than or equal to 90%, preferably ranging from 20% to 90%, after 30 minutes of rest.

The composition according to the invention may comprise an aqueous medium, constituting an aqueous phase, which may be the continuous phase of the composition.

The composition may comprise water and optionally a hydrophilic organic solvent (a water-miscible organic solvent) such as alcohols and in particular monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms such as ethanol, isopropanol or n-propanol, polyols having from 2 to 8 carbon atoms such as glycerin, diglycerin, propylene glycol, ethylene glycol, 1,3-butylene glycol, sorbitol, penthylene glycol, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ketones, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes. The water or the mixture of water and hydrophilic organic solvent(s) may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.1% to 90% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably from 0.1% to 60% by weight.

The composition may also comprise an oily medium, or a liquid fatty phase, comprising a fatty substance chosen from oils, organic solvents, and mixtures thereof. The fatty phase may form a continuous

phase of the composition, In particular, the composition according to the invention may be anhydrous.

The liquid fatty phase may consist in particular of any physiologically acceptable, and in particular cosmetically acceptable, oil chosen in particular from oils of mineral, animal, plant or synthetic origin, carbonaceous, hydrocarbonaceous, fluorinated and/or silicone oils, alone or as a mixture.

The total liquid fatty phase of the composition may represent from 0.1% to 98% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably from 1 to 80% by weight.

Advantageously, the liquid fatty phase of the composition may comprise at least one volatile oil or organic solvent and/or at least one nonvolatile oil.

The expression "volatile oil or organic solvent" is understood to mean, for the purposes of the invention, any nonaqueous medium capable of evaporating in contact with the skin or the keratinous fibre in less than one hour, at room temperature and atmospheric pressure. The volatile organic solvent(s) and the volatile oils of the invention are organic solvents and volatile cosmetic oils, which are liquid at room temperature, having a nonzero vapour pressure, at room temperature and atmospheric pressure, ranging from 0.13 Pa to 40 000 Pa ( $10^{-3}$  to 300 mmHg), in particular ranging from 1.3 Pa to 13 000 Pa (0.01 to 100 mmHg),

and more particularly ranging from 1.3 Pa to 1 300 Pa (0.01 to 10 mmHg). The expression "nonvolatile oil" is understood to mean an oil which remains on the skin or the keratinous fibre at room temperature and atmospheric pressure for at least several hours and which has in particular a vapour pressure of less than  $10^{-3}$  mmHg (0.13 Pa).

These oils may be hydrocarbon oils, silicone oils, fluorinated oils, or mixtures thereof.

The expression "hydrocarbon oil" is understood to mean an oil containing mainly hydrogen and carbon atoms and optionally oxygen, nitrogen, sulphur and phosphorus atoms. The volatile hydrocarbon oils may be chosen from hydrocarbon oils having from 8 to 16 carbon atoms, and in particular branched  $C_8$ - $C_{16}$  alkanes such as  $C_8$ - $C_{16}$  isoalkanes of petroleum origin (also called isoparaffins) such as isododecane (also called 2,2,4,4,6-pentamethylheptane), isodecane, isohexadecane, and for example the oils sold under the trade names Isopars' or Permetyls,  $C_8$ - $C_{16}$  branched esters, isohexyl neopentanoate, and mixtures thereof. Other volatile hydrocarbon oils such as petroleum distillates, in particular those sold under the name Shell Solt by the company SHELL, may also be used. Preferably, the volatile solvent is chosen from volatile hydrocarbon oils having from 8 to 16 carbon atoms and mixtures thereof.

As volatile oils, there may also be used volatile silicones, such as for example volatile linear or cyclic silicone oils, in particular those having a viscosity  $\leq 6$  centistokes ( $6 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), and having in particular from 2 to 10 silicon atoms, these silicones optionally comprising alkyl or alkoxy groups having from 1 to 22 carbon atoms. As volatile silicone oil which can be used in the invention, there may be mentioned in particular octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, heptamethylhexyltrisiloxane, heptamethyloctyltrisiloxane, hexamethyldisiloxane, octamethyltrisiloxane, decamethyltetrasiloxane, dodecamethylpentasiloxane and mixtures thereof.

Fluorinated volatile solvents such as nonafluoromethoxybutane or perfluoromethylcyclopentane may also be used.

The volatile oil may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.1% to 98% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably from 1% to 65% by weight.

The composition may also comprise at least one nonvolatile oil in particular chosen from nonvolatile hydrocarbon and/or silicone and/or fluorinated oils.

As nonvolatile hydrocarbon oil, there may be

mentioned in particular:

- hydrocarbon oils of plant origin such as triglycerides consisting of esters of fatty acids and of glycerol in which the fatty acids may have varying chain lengths from  $C_4$  to  $C_{24}$ , it being possible for the latter to be linear or branched, saturated or unsaturated; these oils are in particular wheatgerm oil, sunflower oil, grapeseed oil, sesame oil, maize oil, apricot oil, castor oil, karite oil, avocado oil, olive oil, soyabean oil, sweet almond oil, palm oil, rapeseed oil, cottonseed oil, hazelnut oil, macadamia oil, jojoba oil, lucerne oil, poppyseed oil, pumpkinseed oil, sesame oil, gourd oil, rapeseed oil, blackcurrant seed oil, evening primrose oil, millet oil, barley oil, quinoa oil, rye oil, safflower oil, candlenut oil, passionflower oil, rose-muscat oil; or alternatively triglycerides of caprylic/capric acids such as those sold by the company Stéarineries Dubois or those sold under the names Miglyol 810, 812 and 818 by the company Dynamit Nobel,
- synthetic ethers having from 10 to 40 carbon atoms;
- linear or branched hydrocarbons of mineral or synthetic origin such as petroleum jelly, polydecenes, hydrogenated polyisobutene such as parleam, squalane, and mixtures thereof;
- synthetic esters such as the oils of formula  $R_1COOR_2$  in which  $R_1$  represents the residue of a linear or

branched fatty acid comprising from 1 to 40 carbon atoms and  $R_2$  represents a hydrocarbon chain, in particular a branched hydrocarbon chain, containing from 1 to 40 carbon atoms provided that  $R_5 + R_6$  is  $\geq 10$ , such as for example Purcellin oil (ketostearyl octanoate), isopropyl myristate, isopropyl palmitate,  $C_{12}$  to  $C_{15}$  alcohol benzoate, hexyl laurate, diisopropyl adipate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, isostearate isostearate, octanoates, decanoates or ricinoleates of alcohols or of polyalcohols such as propylene glycol dioctanoate; hydroxylated esters such as isostearyl lactate, diisostearyl malate; and esters of pentaerythritol;

- fatty alcohols which are liquid at room temperature containing a branched and/or unsaturated carbon chain having from 12 to 26 carbon atoms such as octyl dodecanol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, 2-hexyldecanol, 2-butyloctanol, 2-undecylpentadecanol;
- higher fatty acids such as oleic acid, linoleic acid, linolenic acid;

and mixtures thereof.

The nonvolatile silicone oils which can be used in the composition according to the invention may be nonvolatile polydimethylsiloxanes (PDMS), polydimethylsiloxanes comprising alkyl or alkoxy groups, pendent and/or at the silicone chain end, groups each having from 2 to 24 carbon atoms, phenylated silicones

such as phenyltrimethicones, phenyldimethicones, phenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxanes, diphenyldimethicones, diphenylmethyl-diphenyltrisiloxanes, (2-phenylethyl)trimethylsiloxysilicates.

The fluorinated oils which can be used in the invention are in particular fluorosilicone oils, fluorinated polyethers, fluorinated silicones as described in the document EP-A-847752.

The nonvolatile oil may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.1% to 80% by weight, preferably from 0.1% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition, and better still from 0.1% to 20% by weight.

The composition according to the invention may comprise a thixotropic thickening agent in a sufficient quantity to confer the thixotropic plastic behaviour on the composition.

The thixotropic thickening agent may be present in a content ranging from 0.5% to 15% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably ranging from 1% to 15% by weight, preferentially ranging from 2% to 10% by weight, and more preferentially ranging from 2% to 8% by weight.

The thickening agent is chosen according to the medium for the composition: if the composition

comprises an aqueous medium, a thickener for an aqueous medium is then used. If the composition comprises an oily medium, a thickener for an oily medium is then used. When the composition is in the form of an emulsion, the thixotropic thickening agent is preferably present in the external phase of the emulsion.

The thickening agent for the aqueous medium may be chosen from hydrophilic clays, carrageenan gum, hydrophilic pyrogenic silica.

The expression hydrophilic clay is understood to mean a clay capable of swelling in water; this clay swells in water and forms a colloidal dispersion after hydration.

Clays are products well known per se, which are described for example in the book "Minéralogie des argiles, S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 2nd edition 1982, Masson", whose teaching is included herein by way of reference.

Clays are silicates containing a cation which may be chosen from the calcium, magnesium, aluminium, sodium, potassium and lithium cations, and mixtures thereof.

By way of examples of such products, there may be mentioned clays of the family of smectites such as montmorillonites, hectorites, bentonites, beidellites and saponites, and of the family of



vermiculites, stevensite, chlorites.

These clays may be of natural or synthetic origin. Preferably, clays are used which are cosmetically compatible and acceptable with keratinous materials such as the eyelashes and the skin.

As hydrophilic clay, there may be mentioned smectites such as saponites, hectorites, montmorillonites, bentonites, beidellite.

As hydrophilic clay, there may be mentioned synthetic hectorites (also called laponites) such as the products sold by the company Laporte under the name Laponite XLG, Laponite RD, Laponite RDS (these products are sodium and magnesium silicates and in particular sodium, lithium and magnesium silicates); bentonites such as the product sold under the name Bentone HC by the company RHEOX; magnesium and aluminium silicates, in particular hydrated, such as the products sold by the company Vanderbilt Company under the name Veegum ultra, Veegum HS, Veegum DGT, or alternatively calcium silicates and in particular that in synthetic form sold by the company under the name Microcel C.

The hydrophilic pyrogenic silicas may be obtained by high temperature hydrolysis of a volatile compound of silicon in an oxyhydrogen flame, producing a finely divided silica. Hydrophilic silicas have a large number of silanol groups at their surface. Such hydrophilic silicas are for example marketed under the

names "AEROSIL 130<sup>®</sup>", "AEROSIL 200<sup>®</sup>", "AEROSIL 255<sup>®</sup>",  
"AEROSIL 300<sup>®</sup>", "AEROSIL 380<sup>®</sup>" by the company Degussa,  
"CAB-O-SIL HS-5<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL EH-5<sup>®</sup>",  
"CAB-O-SIL LM-130<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL MS-55<sup>®</sup>",  
"CAB-O-SIL M-5<sup>®</sup>" by the company Cabot.

The hydrophilic pyrogenic silica preferably has a particle size which may be nanometric to micrometric, for example ranging from about 5 to 200 nm.

The thixotropic thickening agent for the oily medium may be chosen from organophilic clays, hydrophobic pyrogenic silicas, elastomeric organopolysiloxanes.

The organophilic clays are clays modified by chemical compounds making the clay capable of swelling in oily media.

The clay may be chosen from montmorillonite, bentonite, hectorite, attapulgite, sepiolite, and mixtures thereof. The clay is preferably a bentonite or a hectorite.

These clays may be modified with a chemical compound chosen from quaternary amines, tertiary amines, amine acetates, imidazolines, amine soaps, fatty sulphates, alkyl aryl sulphonates, amine oxides, and mixtures thereof.

As organophilic clays, there may be mentioned quaternium 18 bentonites such as those sold under the names Bentone 3, Bentone 38 Bentone 38V by the company

Rhéox, Tixogel VP by the company United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL by the company Southern Clay; steralkonium bentonites such as those sold under the names Bentone 27 by the company Rheox, Tixogel LG by the company United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA by the company Southern Clay; quaternium-18/benzalkonium bentonite such as those sold under the names Claytone HT, Claytone PS by the company Southern Clay.

It is possible to chemically modify the surface of the said silica, by chemical reaction generating a reduction in the number of silanol groups. It may be possible in particular to substitute silanol groups by hydrophobic groups: a hydrophobic silica is then obtained.

The hydrophobic groups may be:

- trimethylsiloxyl groups, which are obtained in particular by treating pyrogenic silica in the presence of hexamethyldisilazane. Silicas thus treated are called "Silica silylate" according to CTFA (6th edition, 1995). They are for example marketed under the references "AEROSIL R812<sup>®</sup>" by the company Degussa, "CAB-O-SIL TS-530<sup>®</sup>", by the company Cabot.
- dimethylsilyloxyl or polydimethylsiloxane groups, which are in particular obtained by treating pyrogenic silica in the presence of polydimethylsiloxane or dimethyldichlorosilane. Silicas thus treated are called

"Silica dimethyl silylate" according to CTFA (6th edition, 1995). They are for example marketed under the references "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" by the company Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" by the company Cabot.

The hydrophobic pyrogenic silica preferably has a particle size which may be nanometric or micrometric, for example ranging from about 5 to 200 nm.

The elastomeric organopolysiloxanes are in general partially or completely crosslinked and optionally have a three-dimensional structure. Included in a fatty phase, they change, according to the amount of fatty phase used, from a product with a spongy appearance when they are used in the presence of small amounts of fatty phase to a homogeneous gel, in the presence of higher quantities of fatty phase.

The elastomeric organopolysiloxanes combined with a fatty phase generally exist in the form of a gel consisting of an elastomeric organopolysiloxane combined with a fatty phase, contained in at least one hydrocarbon oil and/or one silicone oil. They can be chosen in particular from the crosslinked polymers described in application EP-A-0295886.

According to this application, the elastomeric organopolysiloxanes are obtained by addition and crosslinking reaction of at least:

(a) one organopolysiloxane having at least two lower

alkenyl groups per molecule;

(b) one organopolysiloxane having at least two hydrogen atoms linked to a silicon atom per molecule; and

(c) a platinum type catalyst.

The lower alkenyl groups are in particular vinyl, allyl and propenyl groups.

The platinum catalyst may be for example chloroplatinic acid, complexes containing chloroplatinic acid and platinum supported by an appropriate support.

The elastomeric organopolysiloxanes combined with a fatty phase may also be chosen from those described in patent US-A-5266321.

According to this patent, they are chosen in particular from:

i) the polyorganopolysiloxanes comprising  $R_2SiO$  and  $RSiO_{1.5}$  units and optionally  $R_3SiO_{0.5}$  and/or  $SiO_2$  units in which the radicals R, independently of each other, denote a hydrogen, an alkyl such as methyl, ethyl or propyl, an aryl such as phenyl or tolyl, an unsaturated aliphatic group such as vinyl and where the weight ratio of the  $R_2SiO$  units to the  $RSiO_{1.5}$  units varies from 1/1 to 30/1;

ii) the polyorganopolysiloxanes which are insoluble and swellable in silicone oil, which are obtained by adding an organohydrogenpolysiloxane (1) and an organopolysiloxane (2) having unsaturated aliphatic

groups such that the quantity of hydrogen or of unsaturated aliphatic groups in respectively (1) and (2) is between 1 and 20 mol% when the organopolysiloxane is noncyclic and between 1 and 50 mol% when the organopolysiloxane is cyclic.

The composition according to the invention may additionally comprise an additional thickening agent different from the thixotropic thickening agents described above.

When the composition according to the invention comprises an aqueous medium, it may therefore comprise an additional thickening agent for an aqueous medium. This thickening agent is not capable, on its own, of giving the composition the thixotropic plastic character (nonthixotropic thickener); it makes it possible in particular to adjust the viscosity of the composition in order to obtain a homogeneous flow.

When the composition comprises an aqueous medium, the additional thickening agent is then chosen from hydrophilic thickening agents (nonthixotropic thickening agent for aqueous media).

Among the additional hydrophilic thickening agents which can be used according to the invention, there may be mentioned:

- water-soluble cellulosic thickeners such as hydroxyethylcellulose, methylcellulose, hydroxypropylcellulose and carboxymethylcellulose.

Among these, there may be mentioned in particular the gums sold under the name "Cellosize QP 4400 H" by the company Amercol,

- guar gum, in particular those sold under the name VIDOGLUM GH 175 by the company UNIPLECTINE or under the name JAGUAR C by the company MEYHALL,
- quaternized guar gum sold under the name "Jaguar C-13-S" by the company Meyhall,
- nonionic guar gums comprising C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> hydroxyalkyl groups. There may be mentioned, by way of example, hydroxymethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl and hydroxybutyl groups. Such guar gums are in particular sold under the trade names JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 and JAGUAR HP120 and JAGUAR HP105 by the company MEYHALL, or under the name GALACTASOL 40H4FD2 by the company AQUALON,
- xanthan, carob, scleroglucan, gellan, rhamsan and karaya gums,
- alginates, maltodextrin, starch and its derivatives, hyaluronic acid and its salts,
- polyglyceryl (meth)acrylate polymers sold under the names "Hispagel" or "Lubragel" by the companies Hispano Quimica or Guardian,
- polyvinylpyrrolidone,
- polyvinyl alcohol,
- crosslinked polymers and copolymers of acrylamide, such as those sold under the names "PAS 5161" or

"Bozepol C" by the company Hoechst, "Sepigel 305" by the company Seppic by the company Allied Colloid, or alternatively

- crosslinked homopolymers of methacryloyloxyethyl-trimethylammonium chloride sold under the name "Salcare SC95" by the company Allied Colloid,
- associative polymers and in particular associative polyurethanes.

The hydrophilic additional thickening agent is preferably an associative polyurethane.

Associative polyurethanes are nonionic block copolymers containing in the chain both hydrophilic sequences most often of a polyoxyethylenated nature and hydrophobic sequences which may be aliphatic linkages alone and/or cycloaliphatic and/or aromatic linkages.

In particular, these polymers contain at least two lipophilic hydrocarbon chains having from  $C_6$  to  $C_{30}$  carbon atoms, separated by a hydrophilic sequence, the hydrocarbon chains may be pendent chains or chains at the end of a hydrophilic sequence. In particular, it is possible for one or more pendent chains to be provided. In addition, the polymer may contain a hydrocarbon chain at one end or at both ends of a hydrophilic sequence.

The polymers may be block polymers in triblock or multiblock form. The hydrophobic sequences can therefore be at each end of the chain (for example:



triblock copolymer with a hydrophilic central sequence) or distributed both at the ends and in the chain (multiblock copolymer for example). The polymers may also be graft or star-shaped polymers.

Preferably, the polymers are triblock copolymers whose hydrophilic sequence is a polyoxyethylenated chain containing from 50 to 1 000 oxyethylated groups. In general, the associative polyurethanes contain a urethane bond between the hydrophilic sequences, hence the origin of the name.

By way of example of associative polymers which can be used in the invention, there may be mentioned the polymer  $C_{16}$ -EO<sub>120</sub>- $C_{16}$  sold by the company HULS (under the name Serad FX1100, a molecule with a urethane functional group and a weight-average molecular weight of 1 300), EO being an oxyethylenated unit. As associative polymer, it is also possible to use Rheolate 205 containing a urea functional group, sold by the company RHEOX or alternatively Rheolate 208 or 204. These associative polyurethanes are sold in pure form.

The product DW 1206B from RHOM & HAAS containing a  $C_{20}$  alkyl chain and a urethane bond, sold at a dry matter content of 20% in water, may also be used.

It is also possible to use solutions or dispersions of these polymers, in particular in water

or in an aqueous-alcoholic medium. By way of example of such polymers, there may be mentioned Serad FX1010, Serad FX1035 and Serad 1070 sold by the company HULS, Rheolate 255, Rheolate 278 and Rheolate 244 sold by the company RHEOX. It is also possible to use the product DW 1206F and DW 1206J, and Acrysol RM 184 or Acrysol 44 from the company RHOM & HAAS, or alternatively Borchigel LW 44 from the company BORCHERS.

The polymers which can be used in the invention are in particular those described in the article by G. Fonnum, J. Bakke and Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380.389 (1993).

When the composition comprises an oily medium, the additional thickening agent is then chosen from lipophilic thickening agents (nonthixotropic thickening agent for oily media).

Among the additional lipophilic thickening agents which can be used according to the invention, there may be mentioned:

- alkylated guar gums (with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl group), such as those described in EP-A-708114;
- oil gelling polymers such as the triblock or star-shaped polymers resulting from the polymerization or copolymerization of at least one monomer with an ethylenic group, such as the polymers sold under the name Kraton;
- polyamide resins comprising alkyl groups having from

12 to 22 carbon atoms, such as those described in US-A-5783657.

The additional thickening agent may be present in an amount ranging from 0.1% to 5% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably ranging from 0.1% to 3% by weight.

The composition according to the invention comprises at least one compound chosen from a film-forming polymer and/or a wax.

The film-forming polymer may be a polymer solubilized or dispersed in the form of particles in an aqueous phase of the composition or alternatively solubilized or dispersed in the form of particles in a liquid fatty phase. The composition may comprise a mixture of these polymers.

The film-forming polymer may be present in the composition according to the invention in a dry matter content ranging from 0.1% to 60% by weight relative to the total weight of the composition, preferably from 0.5% to 40% by weight, and better still from 1% to 30% by weight.

In the present application, the expression "film-forming polymer" is understood to mean a polymer capable of forming, on its own or in the presence of a film-forming aid, a continuous and adherent film on a support, in particular on the keratinous materials.

A film-forming polymer is preferably used

which is capable of forming a hydrophobic film, that is to say a polymer whose film has a solubility in water at 25°C of less than 1% by weight.

Among the film-forming polymers which can be used in the composition of the present invention, there may be mentioned synthetic polymers of the free-radical type or of the polycondensate type, polymers of natural origin and mixtures thereof.

The expression free-radical film-forming polymer is understood to mean a polymer obtained by polymerization of monomers with in particular ethylenic unsaturation, each monomer being capable of homopolymerizing (in contrast to polycondensates).

The film-forming polymers of the free-radical type may be in particular vinyl polymers or copolymers, in particular acrylic polymers.

The vinyl film-forming polymers may result from the polymerization of ethylenically unsaturated monomers having at least one acid group and/or esters of these acid monomers and/or amides of these acid monomers.

As a monomer carrying an acid group, there may be used  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic acid or itaconic acid. (Meth)acrylic acid and itaconic acid are preferably used, and more preferably (meth)acrylic acid.

The esters of acid monomers are advantageously chosen from the esters of (meth)acrylic acid (also called (meth)acrylates), especially alkyl, in particular  $C_1$ - $C_{30}$ , preferably  $C_1$ - $C_{20}$ , alkyl, (meth)acrylates, aryl, in particular  $C_6$ - $C_{10}$  aryl, (meth)acrylates, hydroxyalkyl, in particular  $C_2$ - $C_6$  hydroxyalkyl, (meth)acrylates.

Among the alkyl (meth)acrylates, there may be mentioned methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, lauryl methacrylate and cyclohexyl methacrylate.

Among the hydroxyalkyl (meth)acrylates, there may be mentioned hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate and 2-hydroxypropyl methacrylate.

Among the aryl (meth)acrylates, there may be mentioned benzyl acrylate and phenyl acrylate.

The esters of (meth)acrylic acid which are particularly preferred are the alkyl (meth)acrylates.

According to the present invention, the alkyl group of the esters may be either fluorinated or perfluorinated, that is to say that some or all of the hydrogen atoms of the alkyl group are substituted with fluorine atoms.

As amides of the acid monomers, there may be mentioned for example (meth)acrylamides, and especially

N-alkyl(meth)acrylamides, in particular of a C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkyl. Among the N-alkyl(meth)acrylamides, there may be mentioned N-ethylacrylamide, N-t-butylacrylamide, N-t-octylacrylamide and N-undecylacrylamide.

The vinyl film-forming polymers may also result from the homopolymerization or copolymerization of monomers chosen from vinyl esters and styrene monomers. In particular, these monomers may be polymerized with acid monomers and/or their esters and/or their amides, such as those mentioned above.

As examples of vinyl esters, there may be mentioned vinyl acetate, vinyl neodecanoate, vinyl pivalate, vinyl benzoate and vinyl t-butyl benzoate.

As styrene monomers, there may be mentioned styrene and alpha-methylstyrene.

It is possible to use any monomer known to a person skilled in the art entering into the categories of acrylic and vinyl monomers (including the monomers modified by a silicone chain).

Among the film-forming polycondensates, there may be mentioned polyurethanes, polyesters, polyester amides, polyamides, and epoxy ester resins and polyureas.

The polyurethanes may be chosen from anionic, cationic, nonionic or amphoteric polyurethanes, polyurethane-acrylics, polyurethane-polyvinylpyrrolidones, polyester-polyurethanes, polyether-

polyurethanes, polyureas, polyurea-polyurethanes and mixtures thereof.

The polyesters may be obtained, in a known manner, by polycondensation of dicarboxylic acids with polyols, in particular diols.

The dicarboxylic acid may be aliphatic, alicyclic or aromatic. There may be mentioned as examples of such acids: oxalic acid, malonic acid, dimethylmalonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, 2,2-dimethylglutaric acid, azelaic acid, suberic acid, sebacic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, phthalic acid, dodecanedioic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 2,5-norbornanedicarboxylic acid, diglycolic acid, thiodipropionic acid, 2,5-naphthalenedicarboxylic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid. These dicarboxylic acid monomers may be used alone or in combination with at least two dicarboxylic acid monomers. Among these monomers, phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid are preferably chosen.

The diol may be chosen from aliphatic, alicyclic or aromatic diols. A diol is preferably used which is chosen from: ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,3-propanediol, cyclohexanedimethanol and 4-butanediol. As other

polyols, there may be used glycerol, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropane.

The polyester amides may be obtained in a manner similar to the polyesters, by polycondensation of diacids with diamines or amino alcohols. As diamine, there may be used ethylenediamine, hexamethylenediamine, meta- or para-phenylenediamine. As aminoalcohol, monoethanolamine may be used.

The polyester may, in addition, comprise at least one monomer carrying at least one  $-SO_3M$  group, with M representing a hydrogen atom, an ammonium ion  $NH_4^+$  or a metal ion, such as for example an  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  or  $Fe^{3+}$  ion. There may also be used in particular a bifunctional aromatic monomer comprising such an  $-SO_3M$  group.

The aromatic ring of the bifunctional aromatic monomer carrying, in addition, an  $-SO_3M$  group as described above may be chosen for example from benzene, naphthalene, anthracene, diphenyl, oxydiphenyl, sulphonyldiphenyl and methylenediphenyl rings. There may also be mentioned as examples of a bifunctional aromatic monomer carrying, in addition, an  $-SO_3M$  group: sulphoisophthalic acid, sulphoterephthalic acid, sulphophthalic acid, 4-sulphonaphthalene-2,7-dicarboxylic acid.

The use of copolymers based on isophthalate/sulphoisophthalate, and more particularly



of copolymers obtained by condensation of diethylene glycol, cyclohexanedimethanol, isophthalic acid and sulphisophthalic acid is preferred. Such polymers are sold, for example, under the trade name Eastman AQ<sup>®</sup> by the company Eastman Chemical Products.

The optionally modified polymers of natural origin may be chosen from shellac resin, sandarac gum, dammars, elemis, copals, cellulosic polymers and mixtures thereof.

According to a first embodiment of the composition according to the invention, the film-forming polymer may be present in the form of particles in aqueous dispersion, generally known as latex or pseudolatex. The techniques for preparing these dispersions are well known to persons skilled in the art.

As an aqueous dispersion of film-forming polymer, there may be used the acrylic dispersions sold under the names NEOCRYL XK-90<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1070<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1090<sup>®</sup>, NEOCRYL BT-62<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1079<sup>®</sup>, NEOCRYL A-523<sup>®</sup> by the company AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432<sup>®</sup> by the company DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD<sup>®</sup> by the company DAITO KASEY KOGYO; or else the aqueous dispersions of polyurethane which are sold under the names NEOREZ R-981<sup>®</sup>, NEOREZ R-974<sup>®</sup> by the company AVECIA-NEORESINS, AVALURE UR-405<sup>®</sup>, AVALURE UR-410<sup>®</sup>, AVALURE UR-425<sup>®</sup>, AVALURE UR-450<sup>®</sup>,

SANCURE 875<sup>®</sup>, SANCURE 861<sup>®</sup>, SANCURE 878<sup>®</sup>, SANCURE 2060<sup>®</sup> by the company GOODRICH, IMPRANIL 85<sup>®</sup> by the company BAYER, AQUAMERE H-1511<sup>®</sup> by the company HYDROMER.

As an aqueous dispersion of film-forming polymer, there may also be used the dispersions of polymers resulting from the free-radical polymerization of one or more free-radical monomers inside and/or partly at the surface, of preexisting particles of at least one polymer chosen from the group consisting of polyurethanes, polyureas, polyesters, polyesteramides and/or alkyds. These polymers are generally called hybrid polymers.

According to a second variant embodiment of the composition according to the invention, the film-forming polymer may be a water-soluble polymer and is therefore present in the aqueous phase of the composition in solubilized form. As examples of film-forming, water-soluble polymers, there may be mentioned

- proteins such as proteins of plant origin, such as wheat or soya bean proteins; proteins of animal origin such as keratins, for example keratin hydrolysates and sulphonic keratins;
- anionic, cationic, amphoteric or nonionic polymers of chitin or chitosan;
- cellulose polymers such as hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, methyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, and

quaternized derivatives of cellulose;

- acrylic polymers or copolymers such as polyacrylates or polymethacrylates;

- vinyl polymers, such as polyvinylpyrrolidones, copolymers of methyl vinyl ether and maleic anhydride, the copolymer of vinyl acetate and crotonic acid, copolymers of vinylpyrrolidone and vinyl acetate; copolymers of vinylpyrrolidone and caprolactam; polyvinyl alcohol;

- optionally modified polymers of natural origin, such as:

- gum arabic, guar gum, xanthan derivatives, karaya gum;
- alginates and carrageenans;
- glycoaminoglycans, hyaluronic acid and its derivatives;
- shellac resin, sandarac gum, dammars, elemis, copals;
- deoxyribonucleic acid;
- mucopolysaccharides such as hyaluronic acid, chondroitin sulphates, and mixtures thereof.

According to another variant embodiment of the composition according to the invention, the film-forming polymer may be present in a liquid fatty phase comprising oils or organic solvents such as those described above. The expression "liquid fatty phase" is understood to mean, in the context of the invention, a fatty phase which is liquid at room temperature (25°C)

and atmospheric pressure (760 mmHg, that is  $10^5$  Pa), composed of one or more fatty substances which are liquid at room temperature, also called oils, which are generally compatible with each other.

Preferably, the liquid fatty phase comprises a volatile oil, optionally in the form of a mixture with a nonvolatile oil, it being possible for the oils to be chosen from the oils cited above.

According to a third embodiment of the composition according to the invention, the film-forming polymer may be present in the form of surface-stabilized particles dispersed in the liquid fatty phase.

The dispersion of surface-stabilized polymer particles may be manufactured as described in the document EP-A-749747.

The polymer particles are surface-stabilized using a stabilizer which may be a block polymer, a graft polymer and/or a random polymer, alone or in the form of a mixture.

Dispersions of film-forming polymer in the liquid fatty phase, in the presence of stabilizing agents, are in particular described in the documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 whose content is incorporated by way of reference into the present application.

The size of the polymer particles in

dispersion either in the aqueous phase or in the liquid fatty phase may range from 5 nm to 600 nm, and preferably from 20 nm to 300 nm.

According to a fourth embodiment of the composition according to the invention, the film-forming polymer may be solubilized in the liquid fatty phase; the film-forming polymer is then said to be a fat-soluble polymer.

By way of example of a fat-soluble polymer, there may be mentioned copolymers of vinyl ester (the vinyl group being directly linked to the oxygen atom of the ester group and the vinyl ester having a linear or branched saturated hydrocarbon radical of 1 to 19 carbon atoms, linked to the carbonyl of the ester group) and of at least one other monomer which may be a vinyl ester (different from the vinyl ester already present), an  $\alpha$ -olefin (having from 8 to 28 carbon atoms), an alkyl vinyl ether (in which the alkyl group comprises from 2 to 18 carbon atoms), or an allyl or methallyl ester (having a linear or branched saturated hydrocarbon radical of 1 to 19 carbon atoms, linked to the carbonyl of the ester group).

These copolymers may be crosslinked using crosslinking agents which may be either of the vinyl type, or of the allyl or methallyl type, such as tetraallyloxyethane, divinylbenzene, divinyl octanedioate, divinyl dodecanedioate and divinyl

octadecanedioate.

As examples of these copolymers, there may be mentioned the copolymers: vinyl acetate/allyl stearate, vinyl acetate/vinyl laurate, vinyl acetate/vinyl stearate, vinyl acetate/octadecene, vinyl acetate/octadecyl vinyl ether, vinyl propionate/allyl laurate, vinyl propionate/vinyl laurate, vinyl stearate/1-octadecene, vinyl acetate/1-dodecene, vinyl stearate/ethyl vinyl ether, vinyl propionate/cetyl vinyl ether, vinyl stearate/allyl acetate, vinyl 2,2-dimethyloctanoate/vinyl laurate, allyl 2,2-dimethylpentanoate/vinyl laurate, vinyl dimethyl propionate/vinyl stearate, allyl dimethyl propionate/vinyl stearate, vinyl propionate/vinyl stearate, crosslinked with 0.2% of divinylbenzene, vinyl dimethyl propionate/vinyl laurate, crosslinked with 0.2% of divinylbenzene, vinyl acetate/octadecyl vinyl ether, crosslinked with 0.2% of tetraallyloxyethane, vinyl acetate/allyl stearate, crosslinked with 0.2% of divinylbenzene, vinyl acetate/1-octadecene crosslinked with 0.2% of divinylbenzene and allyl propionate/allyl stearate crosslinked with 0.2% of divinylbenzene.

As fat-soluble film-forming polymers, there may also be mentioned fat-soluble homopolymers, and in particular those resulting from the homopolymerization of vinyl esters having from 9 to 22 carbon atoms or of

alkyl acrylates or methacrylates, the alkyl radicals having from 10 to 20 carbon atoms.

Such fat-soluble homopolymers may be chosen from polyvinyl stearate, polyvinyl stearate crosslinked using divinylbenzene, diallyl ether or diallyl phthalate, polystearyl (meth)acrylate, polyvinyl laurate, polylauryl (meth)acrylate, it being possible for these poly(meth)acrylates to be crosslinked using ethylene glycol or tetraethylene glycol dimethacrylate.

The fat-soluble copolymers and homopolymers defined above are known and in particular described in application FR-A-2232303; they may have a weight-average molecular weight ranging from 2 000 to 500 000, and preferably from 4 000 to 200 000.

As film-forming, fat-soluble polymers which can be used in the invention, there may also be mentioned polyalkylenes and in particular copolymers of  $C_2$ - $C_{20}$  alkenes, such as polybutene, alkyl celluloses with a saturated or unsaturated, linear or branched,  $C_1$  to  $C_8$  alkyl radical such as ethyl cellulose and propyl cellulose, copolymers of vinylpyrrolidone (VP) and in particular copolymers of vinylpyrrolidone and of a  $C_2$  to  $C_{40}$ , and better still  $C_3$  to  $C_{20}$ , alkene. By way of example of a VP copolymer which can be used in the invention, there may be mentioned the VP/vinyl acetate, VP/ethyl methacrylate, butylated polyvinylpyrrolidone (PVP), VP/ethyl methacrylate/methacrylic acid,

VP/eicosene, VP/hexadecene, VP/triacontene, VP/styrene and VP/acrylic acid/lauryl methacrylate copolymer.

The composition according to the invention may comprise a film-forming aid which promotes the formation of a film with the film-forming polymer. Such a film-forming agent may be chosen from all the compounds known to persons skilled in the art to be capable of fulfilling the desired function, and in particular may be chosen from plasticizing agents and coalescing agents.

The composition according to the invention may comprise a wax.

A subject of the invention is therefore a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, substantially rectilinear rigid fibres and a wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour.

The expression "wax" is understood to mean, within the context of the present invention, a lipophilic fatty compound, which is solid at room temperature (25°C) and atmospheric pressure (760 mmHg, that is  $10^5$  Pa), with a reversible solid/liquid change of state, having a melting point greater than 30°C and better still greater than 55°C and which may range up to 200°C, in particular up to 120°C.

By heating the wax to its melting point, it is possible to make it miscible with oils and to form a



microscopically homogeneous mixture, but on bringing the temperature of the mixture back to room temperature, recrystallization of the wax in the oils of the mixture is obtained.

The melting point values correspond, according to the invention, to the peak of melting measured using a differential scanning calorimeter (DSC), for example the calorimeter sold under the name DSC 30 by the company METLER, with a rise in temperature of 5 or 10°C per minute.

The waxes, for the purposes of the invention, are those generally used in the cosmetic and dermatological fields. There may be mentioned in particular beeswax, lanolin wax, and Chinese waxes; rice wax, Carnauba wax, Candelilla wax, Ouricury wax, cork fibre wax, sugarcane wax, Japan wax, and sumac wax; montan wax, microcrystalline waxes, paraffin waxes, ozokerites, ceresin wax, lignite wax, polyethylene waxes, the waxes obtained by Fischer-Tropsch synthesis, fatty acid esters and glycerides which are concrete at 40°C and better still at over 55°C.

There may also be mentioned the waxes obtained by catalytic hydrogenation of animal or vegetable oils having linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> fatty chains. Among these, there may be mentioned in particular hydrogenated jojoba oil, hydrogenated sunflower oil, hydrogenated castor oil, hydrogenated

copra oil and hydrogenated lanolin oil.

Silicone waxes or fluorinated waxes may also be mentioned.

A mixture of the waxes described above may be used.

The waxes present in the composition may be dispersed in the form of particles in an aqueous medium. These particles may have a mean size ranging from 50 nm to 50  $\mu\text{m}$ , and preferably ranging from 50 nm to 10  $\mu\text{m}$ , and better still ranging from 50 nm to 3.5  $\mu\text{m}$ .

In particular, the wax may be present in the form of a waxes-in-water emulsion, it being possible for the waxes to be in the form of particles having a mean size ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ , preferably ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ , and better still ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$ .

In another embodiment of the composition according to the invention, the wax may be present in the form of a wax microdispersion, the wax being in the form of particles whose mean size is less than 1  $\mu\text{m}$ , and ranges in particular from 50 nm to 500 nm. Wax microdispersions are described in the documents EP-A-557196 and EP-A-1048282.

The wax may also have a hardness ranging from 0.05 MPa to 15 MPa, and preferably ranging from 6 MPa to 15 MPa. The hardness is determined by measuring the compression force measured at 20°C using the

texturometer sold under the name TA-XT2i by the company RHEO, equipped with a stainless steel cylinder having a diameter of 2 mm, moving at the measuring speed of 0.1 mm/s, and penetrating into the wax to a penetration depth of 0.3 mm. To measure the hardness, the wax is melted at a temperature equal to the melting point of the wax + 20°C. The molten wax is poured into a container having a diameter of 30 mm and a depth of 20 mm. The wax is recrystallized at room temperature (25°C) for 24 hours, and then the wax is stored for at least 1 hour at 20°C before carrying out the measurement of hardness. The value of the hardness is the measured compacting force divided by the surface area of the texturometer cylinder in contact with the wax.

The wax may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0.1% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably from 0.5% to 30% by weight, and better still from 1% to 20% by weight.

The composition according to the invention may comprise at least one fatty compound which is pasty at room temperature. The expression "pasty fatty substance" for the purposes of the invention is understood to mean fatty substances having a melting point ranging from 25 to 60°C, preferably from 30 to 45°C and/or a hardness ranging from 0.001 to 0.5 MPa,

preferably from 0.005 to 0.4 MPa.

The melting point values correspond to the melting point measured using a differential scanning calorimeter (DSC), such as the calorimeter sold under the name DSC 2920 by the company TA Instruments, with a temperature rise of 5 or 10°C per minute. (The melting point considered is the point corresponding to the temperature of the most endothermic peak of the thermogram).

The hardness is measured according to the method of penetration of a probe into a sample of compound and in particular using a texture analyser (for example TA-XT2i from Rheo) equipped with a stainless steel cylinder having a diameter of 2 mm. The hardness is measured at 20°C at the centre of 5 samples. The cylinder is introduced into each sample at a pre-speed of 1 mm/s and then a measuring speed of 0.1 mm/s, the penetration depth being 0.3 mm. The recorded value of hardness is that of the maximum peak of the applied force.

Preferably, these fatty substances are hydrocarbon compounds, optionally of the polymeric type; they may also be chosen from silicone and/or fluorinated compounds; they may also be provided in the form of a mixture of hydrocarbon and/or silicone and/or fluorinated compounds. In the case of a mixture of various pasty fatty substances, pasty hydrocarbon

compounds are predominantly preferably used (containing mainly carbon and hydrogen atoms and optionally ester groups).

Among the pasty compounds which may be used in the composition according to the invention, there may be mentioned lanolins and lanolin derivatives such as acetylated lanolins or oxypropylenated lanolins or isopropyl lanolate, having a viscosity of 18 to 21 Pa.s, preferably 19 to 20.5 Pa.s, and/or a melting point of 30 to 55°C, and mixtures thereof. It is also possible to use esters of fatty acids or of fatty alcohols, in particular those having 20 to 65 carbon atoms (melting point of the order of 20 to 35°C and/or viscosity at 40°C ranging from 0.1 to 40 Pa.s) such as triisostearyl or cetyl citrate; arachidyl propionate; vinyl polyaurate; cholesterol esters such as the triglycerides of plant origin such as hydrogenated vegetable oils, viscous polyesters such as poly(12-hydroxystearic acid) and mixtures thereof. As triglycerides of plant origin, derivatives of hydrogenated castor oil, such as "THIXINR" from Rheox, may be used.

It is also possible to mention silicone pasty fatty substances such as polydimethylsiloxanes (PDMS) having pendent chains of the alkyl or alkoxy type having from 8 to 24 carbon atoms, and a melting point of 20-55°C, such as stearyl dimethicones, in particular

those sold by the company Dow Corning under the trade names DC2503 and DC25514, and mixtures thereof.

The pasty fatty substance may be present in the composition according to the invention in an amount ranging from 0 to 60% (in particular 0.01% to 60%) by weight, relative to the total weight of the composition, preferably ranging from 0.5 to 45% by weight, and better still ranging from 2% to 30% by weight, in the composition.

The composition according to the invention may contain emulsifying surfactants present in particular in a proportion ranging from 2 to 30% by weight relative to the total weight of the composition, and better still from 5% to 15%. These surfactants may be chosen from anionic, nonionic or amphoteric surfactants. Reference may be made to the document "Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER", volume 22, p. 333-432, 3<sup>rd</sup> edition, 1979, WILEY, for the definition of the properties and functions (emulsifier) of the surfactants, in particular p. 347-377 of this reference, for anionic and nonionic surfactants.

The surfactants preferably used in the composition according to the invention are chosen:

- from nonionic surfactants: fatty acids, fatty alcohols, polyethoxylated or polyglycerolated fatty alcohols such as polyethoxylated stearyl or cetylstearyl alcohols, esters of fatty acid and of

sucrose, esters of alkyl glucose, in particular polyoxyethylenated fatty esters of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose, sorbitol or glycerol mono-, di-, tri- or sesquioleates or stearates, glycerol laurates or polyethylene glycol laurates; alkyl or alkoxy dimethicone copolyols with an alkyl or alkoxy chain which is pendent or at the end of the silicone backbone having for example 6 to 22 carbon atoms, polyethylene glycol fatty acid esters (polyethylene glycol monostearate or monolaurate); polyoxyethylenated sorbitol fatty acid esters (stearate, oleate); polyoxyethylenated alkyl (lauryl, cetyl, stearyl, octyl) ethers and dimethicone copolyols, and mixtures thereof.

- from anionic surfactants: C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> fatty acids neutralized with amines, aqueous ammonia or alkali-metal salts, and mixtures thereof.

Surfactants are preferably used which allow the production of an oil-in-water or wax-in-water emulsion.

The composition may comprise additional short fibres, different from the rigid fibres described above and having in particular a length of less than 0.8 mm, in particular ranging from 0.1 mm to 0.5 mm.

The short fibres may be chosen from silk fibres, cotton fibres, wool fibres, flax fibres, cellulose fibres extracted in particular from wood, from vegetables or from algae, polyamide fibres

(Nylon®), modified cellulose fibres (rayon, viscose, acetate in particular rayon acetate), acrylic, in particular polymethyl methacrylate or poly-2-hydroxyethyl methacrylate, fibres, polyolefin, and in particular polyethylene or polypropylene, fibres, Teflon® fibres, insoluble collagen fibres, polyester fibres, polyvinyl chloride fibres, polyvinylidene chloride fibres, polyvinyl alcohol fibres, polyacrylonitrile fibres, chitosan fibres, polyurethane fibres, and polyethylene phthalate fibres.

The composition according to the invention may also comprise a colouring substance such as pulverulent colouring substances, fat-soluble colorants, water-soluble colorants. This colouring substance may be present in an amount ranging from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

The pulverulent colouring substances may be chosen from pigments and pearlescent agents.

The pigments may be white or coloured, inorganic and/or organic, coated or otherwise. There may be mentioned, among the inorganic pigments, titanium dioxide, optionally surface-treated, zirconium, zinc or cerium oxides, as well as iron or chromium oxides, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue. Among the organic pigments, there may be mentioned carbon black, pigments of the D & C type, and lacquers based on carmine, barium,



strontium, calcium or aluminium.

The pearlescent agents may be chosen from white pearlescent pigments such as mica coated with titanium or bismuth oxychloride, coloured pearlescent pigments such as mica-titanium with iron oxides, mica-titanium with in particular ferric blue or chromium oxide, mica-titanium with an organic pigment of the abovementioned type as well as pearlescent pigments based on bismuth oxychloride.

The fat-soluble colorants are, for example, Sudan red, D&C Red 17, D&C Green 6,  $\beta$ -carotene, soya-bean oil, Sudan brown, D&C Yellow 11, D&C Violet 2, D&C Orange 5, quinoline yellow, annatto. The water-soluble colorants are, for example, sugarbeet juice and methylene blue.

The composition according to the invention may additionally comprise fillers. The expression fillers should be understood to mean particles of any form, which are colourless or white, inorganic or synthetic, insoluble in the medium of the composition regardless of the temperature at which the composition is produced. These fillers serve in particular to modify the rheology or the texture of the composition.

The fillers may be inorganic or organic, of any form, platelet, spherical or oblong, regardless of the crystallographic form (for example sheet, cubic, hexagonal, orthorhombic, and the like). There may be

mentioned talc, mica, silica, kaolin, powders of polyamide (Nylon®) (Orgasol® from Atochem), of poly- $\beta$ -alanine and of polyethylene, powders of tetrafluoroethylene polymers (Teflon®), lauroyllysine, starch, boron nitride, polymeric hollow microspheres such as those of polyvinylidene chloride/acrylonitrile such as Expancel® (Nobel Industrie), acrylic acid copolymers (Polytrap® from the company Dow Corning) and microbeads of silicone resin (Tospearls® from Toshiba, for example), particles of elastomeric polyorganosiloxanes, polymethyl methacrylate microbeads, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate and hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow microspheres of silica (Silica Beads® from Maprecos), glass or ceramic microcapsules, metal soaps derived from organic carboxylic acids having from 8 to 22 carbon atoms, preferably from 12 to 18 carbon atoms, for example zinc, magnesium or lithium stearate, zinc laurate, magnesium myristate.

The fillers may be present in an amount of 0.01 to 30% by weight, and preferably 0.5% to 15% by weight.

The composition of the invention may additionally comprise any additive customarily used in cosmetics such as antioxidants, preservatives, perfumes, neutralizing agents, cosmetic or dermatological active agents such as for example emollients, moisturizers,

vitamins, sunscreens, and mixtures thereof. These additives may be present in the composition in an amount ranging from 0.01 to 20% of the total weight of the composition and better still ranging from 0.01 to 10%.

Of course persons skilled in the art will be careful to choose the possible additional additives and/or their quantity such that the advantageous properties of the composition according to the invention are not, or not substantially, impaired by the addition envisaged.

The composition according to the invention may be produced by the known methods generally used in the cosmetic or dermatological field.

The invention is illustrated in greater detail in the following examples.

**Example 1:**

A mascara having the following composition was prepared:

- polyimide-amide fibres 2 mm long sold under the name KERMEL TECH by the company Rhodia 0.63 g
- saponite (Veegum DGT by the company Vanderbilt) 2.63 g
- associative polyurethane (Ser Ad FX 1100 from the company Servo) 2 g
- sulphopolyester (AQ 55 S from the company Eastman Chemical) 3 g

- beeswax	8 g
- polyvinylpyrrolidone/1-eicosene copolymer (Antaron V 220F from the company ISP)	3 g
- microbead of methyl methacrylate/ethylene glycol dimethacrylate copolymer	4 g
- polyamide fibres 0.3 mm long and 0.9 Dtex from the company Paul Bonte	2 g
- propylene glycol	8 g
- black iron oxide	8 g
- preservatives qs	
- water qs	100 g

This mascara has the following rheological profile:

- initial consistency  $G_1^*$  equal to 10 000 Pa
- initial elasticity  $\delta_1$  equal to  $26^\circ$
- yield point  $\tau_c$  equal to 100 Pa;
- resumption of thixotropy, after a continuous shearing of  $1\,000\text{ s}^{-1}$ , for one minute equal to 32% after 1 minute of rest and equal to 84.5% after 30 minutes of rest.

The rigid polyimide-amide fibres are homogeneously dispersed in the mascara. The latter is easy to apply to the eyelashes and makes it possible to obtain an optimum lengthening of the eyelashes, the rigid fibres being fixed in the optimum continuation of the eyelashes.

#### **Example 2:**

A mascara having the following composition is

prepared:

- polyimide-amide fibres 2 mm long sold under the name KERMEL TECH by the company Rhodia 1 g
- hectorite modified with distearyldimethyl-ammonium chloride sold under the name Bentone 38V by the company Elementis 11 g
- propylene carbonate 2 g
- vinyl acetate/allyl stearate (65/35) copolymer (Mexomere PQ from CHIMEX) 4.5 g
- polyvinyl laurate (Mexomere PP from CHIMEX) 1.5 g
- black iron oxide 7 g
- preservative qs
- isododecane qs 100 g

The mascara obtained has a thixotropic plastic behaviour; it is easy to apply to the eyelashes and confers on the latter a lengthening effect which is homogeneous and situated in the continuation of the eyelashes.

**Example 3:**

A mascara having the following composition is prepared:

- polyimide-amide fibres 2 mm long sold under the name KERMEL TECH by the company Rhodia 1 g
- hectorite modified with distearyldimethyl-ammonium chloride sold under the name Bentone 38V by the company Elementis 11 g
- propylene carbonate 2 g

- |                    |       |
|--------------------|-------|
| - carnauba wax     | 8 g   |
| - black iron oxide | 7 g   |
| - preservative qs  |       |
| - isododecane qs   | 100 g |

The mascara obtained has a thixotropic plastic behaviour; it is easy to apply to the eyelashes and confers on the latter a lengthening effect which is homogeneous and situated in the continuation of the eyelashes.

**CLAIMS**

1. Composition comprising, in a physiologically acceptable medium, substantially rectilinear rigid fibres and at least one compound chosen from a film-forming polymer and/or a wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour.

2. Composition according to Claim 1, characterized in that at least 50% in numerical terms, preferably at least 75% in numerical terms, and better still at least 90% in numerical terms of the fibres are such that the angle formed between the tangent to the longitudinal central axis of the fibre at an end of the fibre and the line joining the said end to the point on the longitudinal central axis of the fibre corresponding to half the length of the fibre is less than  $15^\circ$  and the angle formed between the tangent to the longitudinal central axis of the fibre at a point situated halfway along the fibre and the line joining one of the ends to the point on the longitudinal central axis of the fibre corresponding to half the length of the fibre is less than or equal to  $15^\circ$  for an identical length of fibre ranging from 0.8 mm to 5 mm, preferably ranging from 1 mm to 4 mm, preferably ranging from 1 mm to 3 mm, and better still of 2 mm.

3. Composition according to Claim 2, characterized in that the said angle is less than or equal to  $10^\circ$ , preferably less than or equal to  $5^\circ$ .

4. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fibres have a length (L) ranging from 0.8 mm to 5 mm, preferably ranging from 1 mm to 4 mm and preferentially ranging from 1 mm to 3 mm.

5. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fibres have a section contained in a circle having a diameter (D) ranging from 2 nm to 500  $\mu\text{m}$ , preferably ranging from 100 nm to 100  $\mu\text{m}$  and preferentially ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ .

6. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fibres have an aspect ratio (L/D) ranging from 3.5 to 2 500, preferably from 5 to 500, and better still from 5 to 150.

7. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the fibres have a linear density ranging from 0.15 to 30 denier, and preferably ranging from 0.18 to 18 denier.

8. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the substantially rectilinear rigid fibres are fibres of a synthetic polymer chosen from polyesters, polyurethanes, acrylic polymers, polyolefins, polyamides.

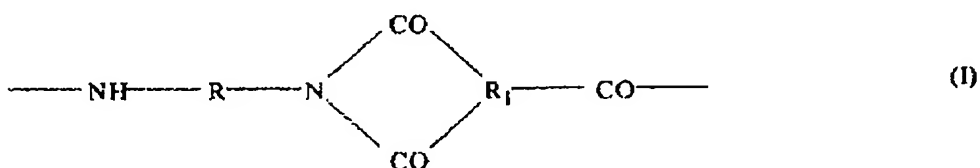
9. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the rigid



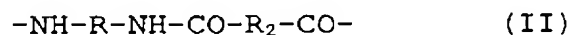
fibres do not comprise several alternate layers of polymers having different refractive indices.

10. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the substantially rectilinear rigid fibres are aromatic polyimide-amide fibres.

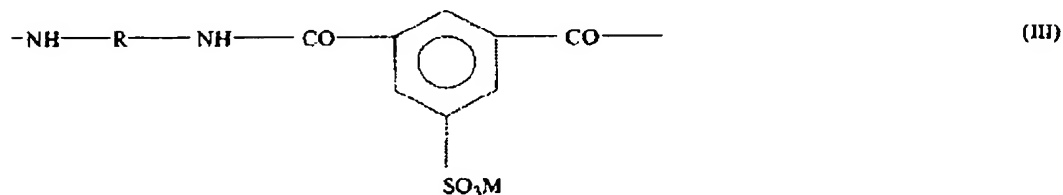
11. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the substantially rectilinear rigid fibres are aromatic polyimide-amide fibres, the said aromatic polyimide-amide comprising a repeating unit of formula (I):



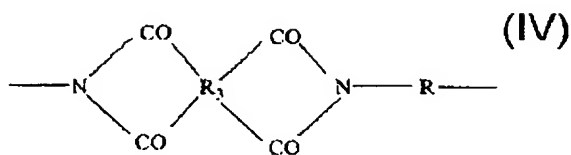
optionally additionally a repeating unit of formula (II):



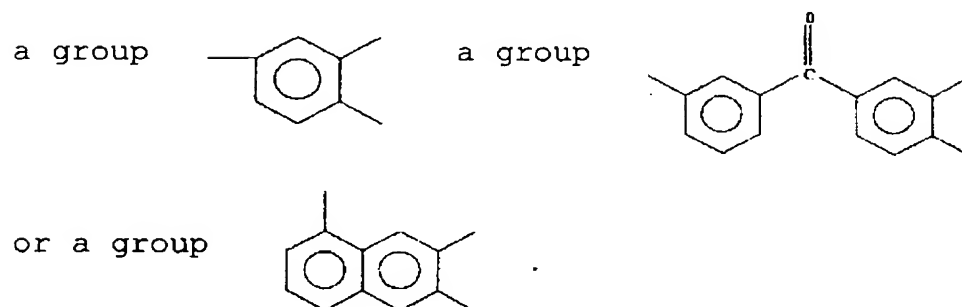
optionally additionally a repeating unit of formula (III):



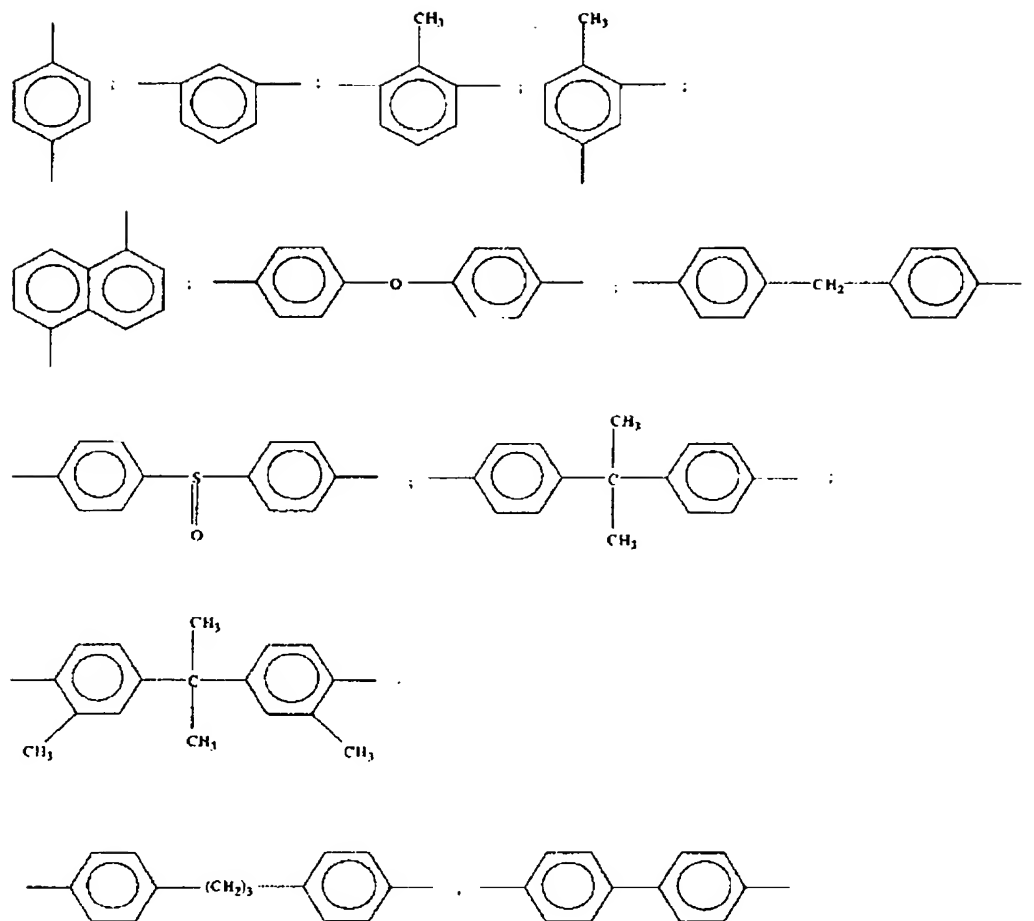
optionally additionally a repeating unit of  
formula (IV):






12. Composition according to Claim 11,  
characterized in that  $R_1$  represents:

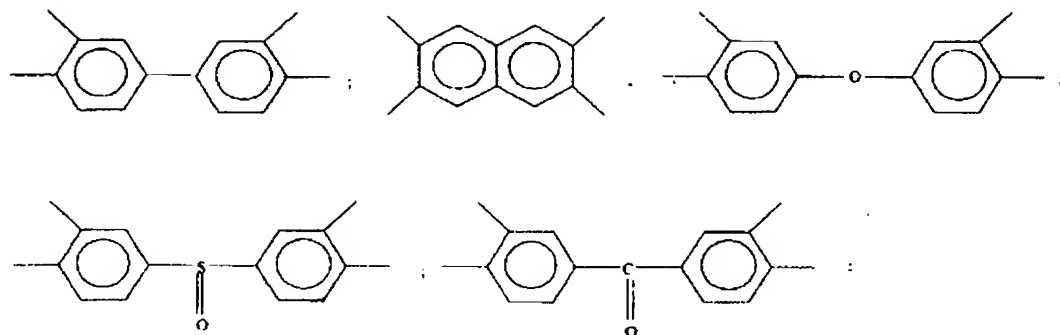


13. Composition according to either of  
Claims 11 and 12, characterized in that R is chosen  
from the groups:

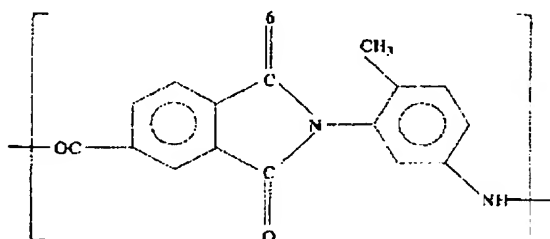


 ; 
  ; 
 

15. Composition according to any one of Claims 11 to 14, characterized in that  $R_3$  is chosen from the groups of formula:



16. Composition according to any one of Claims 11 to 15, characterized in that the polyimide-amine is obtained by polymerization of tolylene diisocyanate and trimellitic anhydride and comprises repeating units of formula:



17. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the substantially rectilinear rigid fibres are present in an amount ranging from 0.01% to 10% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably ranging from 0.1% to 5% by weight, and preferentially ranging from 0.3% to 3% by weight.

18. Composition according to any one of the

preceding claims, characterized in that it has an initial consistency  $G^*$ , ranging from  $1 \times 10^2$  Pa to  $1 \times 10^5$  Pa, preferably ranging from  $5 \times 10^2$  Pa to  $5 \times 10^4$  Pa, and better still ranging from  $6 \times 10^2$  Pa to  $9 \times 10^3$  Pa, measured under a sinusoidal stress at a frequency of 1 Hz.

19. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it has an initial elasticity  $\delta_1$  ranging from  $1^\circ$  to  $45^\circ$ , and better still ranging from  $10^\circ$  to  $35^\circ$ .

20. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it has a yield point  $\tau_c$  ranging from 10 Pa to 3 500 Pa, and preferably ranging from 20 Pa to 1 000 Pa.

21. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a thixotropic thickening agent.

22. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the composition comprises an aqueous medium.

23. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises water and optionally a hydrophilic organic solvent.

24. Composition according to the preceding claim, characterized in that the hydrophilic organic solvent is chosen from monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms, polyols having from 2 to 8 carbon atoms,

C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ketones, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aldehydes.

25. Composition according to Claim 23 or 24, characterized in that the water or the mixture of water and hydrophilic organic solvent is present in an amount ranging from 0.1% to 90% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably from 0.1% to 60% by weight.

26. Composition according to one of Claims 21 to 25, characterized in that the thixotropic thickening agent is a thixotropic thickener for the aqueous medium chosen from hydrophilic clays, carrageenan gum, hydrophilic pyrogenic silica.

27. Composition according to Claim 26, characterized in that the hydrophilic clay is chosen from the group consisting of clays of the family of smectites, vermiculites, stevensite, chlorites.

28. Composition according to Claim 26 or 27, characterized in that the hydrophilic clay is chosen from the group consisting of montmorillonites, hectorites, bentonites, beidellite, saponites.

29. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a liquid fatty phase.

30. Composition according to the preceding claim, characterized in that the liquid fatty phase comprises a fatty substance chosen from oils, organic solvents, and mixtures thereof.

31. Composition according to Claim 29 or 30, characterized in that it comprises an oil chosen from oils of mineral, animal, plant or synthetic origin, carbonaceous, hydrocarbonaceous, fluorinated and/or silicone oils, alone or as a mixture.

32. Composition according to any one of Claims 29 to 31, characterized in that the liquid fatty phase represents from 0.1% to 98% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably from 1 to 80% by weight.

33. Composition according to any one of Claims 29 to 32, characterized in that it comprises at least one volatile oil or one volatile organic solvent.

34. Composition according to the preceding claim, characterized in that the volatile oil is chosen from octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, heptamethylhexyltrisiloxane, heptamethyloctyltrisiloxane, hexamethyldisiloxane, octamethyltrisiloxane, decamethyltetrasiloxane, dodecamethylpentasiloxane, branched C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> alkanes.

35. Composition according to Claim 33 or 34, characterized in that the volatile oil is present in an amount ranging from 0.1% to 98% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably from 1% to 65% by weight.

36. Composition according to any one of

Claims 29 to 35, characterized in that it comprises a nonvolatile oil.

37. Composition according to the preceding claim, characterized in that the nonvolatile oil is present in an amount ranging from 0.1% to 80% by weight, preferably from 0.1% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition, and better still from 0.1% to 20% by weight.

38. Composition according to any one of Claims 21 and 29 to 37, characterized in that the thixotropic thickening agent is a thixotropic thickener for an oily medium.

39. Composition according to the preceding claim, characterized in that the thixotropic thickening agent for the oily medium is chosen from organophilic clays, hydrophobic pyrogenic silicas, elastomeric organopolysiloxanes.

40. Composition according to any one of Claims 21, 26 to 28, 38, 39, characterized in that the thixotropic thickening agent is present in a content ranging from 0.5% to 15% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably ranging from 1% to 15% by weight, preferentially ranging from 2% to 10% by weight, and more preferentially ranging from 2% to 8% by weight.

41. Composition according to any one of Claims 21 to 40, characterized in that it comprises an



additional thickening agent.

42. Composition according to any one of Claims 21 to 41, characterized in that it comprises an additional hydrophilic thickening agent.

43. Composition according to the preceding claim, characterized in that the additional thixotropic agent is an associative polyurethane.

44. Composition according to any one of Claims 21 to 43, characterized in that it comprises an additional lipophilic thickening agent.

45. Composition according to any one of Claims 41 to 44, characterized in that the additional thickening agent is present in an amount ranging from 0.1% to 5% by weight, relative to the total weight of the composition, and preferably ranging from 0.1% to 3% by weight.

46. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the film-forming polymer is chosen from the group consisting of vinyl polymers, acrylic polymers, polyurethanes, polyesters, polyamides, polyureas, cellulosic polymers.

47. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the film-forming polymer is present in the form of particles in aqueous dispersion.

48. Composition according to any one of the

preceding claims, characterized in that the film-forming polymer is present in a polymer dry matter content ranging from 0.1% to 60% by weight relative to the total weight of the composition, preferably from 0.5% to 40% by weight, and better still from 1% to 30% by weight.

49. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the wax has a melting point greater than 30°C and ranging up to 120°C.

50. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the wax is chosen from beeswax, lanolin wax, and Chinese waxes; rice wax, Carnauba wax, Candelilla wax, Ouricury wax, cork fibre wax, sugarcane wax, Japan wax, and sumac wax; montan wax, microcrystalline waxes, paraffin waxes, ozokerites, ceresin wax, lignite wax, polyethylene waxes, the waxes obtained by Fischer-Tropsch synthesis, fatty acid esters and glycerides which are concrete at 40°C, waxes obtained by catalytic hydrogenation of animal or vegetable oils having linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> fatty chains, silicone waxes, fluorinated waxes, and mixtures thereof.

51. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the wax has a hardness ranging from 0.05 MPa to 15 MPa.

52. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the wax is

present in an amount ranging from 0.1% to 50% by weight, relative to the total weight of the composition, preferably from 0.5% to 30% by weight, and better still from 1% to 20% by weight.

53. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a pasty fatty substance.

54. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a surfactant.

55. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises additional short fibres, different from the rigid fibres, and having a length of less than 0.8 mm, preferably ranging from 0.1 mm to 0.5 mm.

56. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a colouring substance.

57. Composition according to the preceding claim, characterized in that the colouring substance is chosen from pigments, pearlescent agents, fat-soluble colorants, water-soluble colorants.

58. Composition according to Claim 53 or 54, characterized in that the colouring substance is present in an amount ranging from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

59. Composition according to any one of the

preceding claims, characterized in that it comprises a filler.

60. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a cosmetic additive chosen from antioxidants, preservatives, perfumes, neutralizing agents, emollients, moisturizers, vitamins, sunscreens, plasticizing agents, coalescing agents.

61. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is in the form of a composition for coating the eyelashes, a product for the eyebrows, an eyeliner, a product for the lips, a blusher or an eye shadow, a foundation, a make-up product for the body, a concealer, a nail varnish, a care product for the skin.

62. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is a care or make-up composition for the keratinous fibres.

63. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it is a mascara.

64. Cosmetic method for making up and caring for the keratinous materials comprising the application to the keratinous materials of a composition according to any one of the preceding claims.

65. Cosmetic method for making up and caring for the eyelashes comprising the application to the eyelashes of a composition according to any one of

Claims 1 to 60 and 62 or 63.

66. Use of substantially rectilinear rigid fibres in a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one film-forming polymer and/or at least one wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour, in order to obtain a homogeneous deposit, in particular a make-up, on the keratinous materials.

67. Use of a mascara comprising a composition according to any one of Claims 1 to 60, in order to obtain a lengthening in the continuation of the eyelashes and/or in order to mimic the continuation of the eyelashes.

68. Use of substantially rectilinear rigid fibres in a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one film-forming polymer and/or at least one wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour, in order to obtain a lengthening in the continuation of the eyelashes and/or in order to mimic the continuation of the eyelashes.

## 1. Abstract

The subject of the invention is a cosmetic composition comprising substantially rectilinear rigid fibres and a compound chosen from a film-forming polymer and/or a wax, the composition having a thixotropic plastic behaviour.

The composition exhibits a good dispersion of the rigid fibres and allows a homogeneous deposition on the keratinous materials. In particular, the composition confers a good effect of lengthening of the eyelashes.

Application to the making up and the care of the keratinous materials, in particular as a mascara.

## 2. Representative Drawing

None